

Siebenfach koordinierte Carbonylhalogenowolframkomplexe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Peter Umland
aus Hannover

1981



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543125_0003

Siebenfach koordinierte Carbonylhalogenowolframkomplexe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i.Br.



vorgelegt von
Peter Umland
aus Hannover

1981

Dekan: Prof. Dr. Kurt Bauer
Leiter der Arbeit.....: Prof. Dr. Heinrich Vahrenkamp
Referent: Prof. Dr. Heinrich Vahrenkamp
Korreferent.....: Prof. Dr. Herbert Weisz

Tag der Verkündung des Prüfungsergebnisses:

12. FEB. 1981



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1976 bis Juli 1980 im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg unter der wissenschaftlichen Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Vahrenkamp

angefertigt. Für seine Unterstützung, seine Diskussionsbereitschaft und wertvolle Anregungen gilt ihm mein besonderer Dank. Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. H. Werner von der Universität Würzburg, Herrn Dr. P. Merbach von der Universität Erlangen und Herrn Dr. K. Steinbach von der Universität Marburg für die EI- oder FD-Massenspektren. Herrn Dr. H. Beurich sei hier für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren und Herrn A. Hasenhindl für die Durchführung der Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren gedankt. Mein herzlicher Dank gilt allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Anorganische Chemie II für Rat und Tat.

	Seite
A. Einleitung und Themenstellung	1
B. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	5
1. Tetracarbonylkomplexe des Typs $MHal_2(CO)_4L$ (IV)	5
1.1. Iodokomplexe $WI_2(CO)_4L$	7
1.2. Bromokomplexe $WBr_2(CO)_4L$	11
1.3. Chlorokomplexe $WCl_2(CO)_4L$ und $[WCl_2(CO)_3L]_2$	13
1.4. Iodobromokomplexe $WIBr(CO)_4L$	13
1.5. Spektren und Zersetzungsverhalten	16
2. Tricarbonylkomplexe des Typs $MHal_2(CO)_3LL'$ (IVa)	22
2.1. Variation der Liganden Hal, L und L'	22
2.2. Umsetzungen von Dihalogeniden $MHal_2$ mit den Hexacarbonylkomplexen $M(CO)_6$	29
2.3. Komplexe $MHal_2(CO)_3LL'$ mit sekundären und tertiären Arsanliganden	34
2.4. Trimethylphosphit und Triphenylphosphan als Liganden	43
2.5. Pyridin, Bipyridin und Trimethylamin als Liganden	52
2.6. Halogenaustausch der Komplexe $MHal_2(CO)_3L_2$	57
3. Dicarbonylkomplexe des Typs $MHal_2(CO)_2L_3$ (IVb)	59
3.1. Trimethylphosphankomplexe	59
3.2. Tert.-Butylisonitrilkomplexe	64
3.3. Acetylenkomplexe	69
4. Reaktivität der Halogenliganden	76
5. NMR- und Strukturuntersuchungen	79
5.1. ^{31}P -Kernresonanzspektren	79
5.2. Die Kristallstruktur des Iodokomplexes $WI_2(CO)_4PMe_3$ (1a)	83
5.3. Dynamische 1H -NMR-Spektren von Bromotrimethylphosphankomplexen	87
5.4. Abschließende Bemerkungen	91

C. <u>Experimenteller Teil</u>	92
1. Zur Durchführung der präparativen Arbeiten	92
2. Umsetzungen	96
2.1. Darstellung von Komplexen $M\text{Hal}_2(\text{CO})_4\text{L}$ (<u>IV</u>)	96
2.2. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe $M\text{Hal}_2(\text{CO})_3\text{LL}'$ (<u>IVa</u>)	107
2.3. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe $M\text{Hal}_2(\text{CO})_2\text{L}_3$ (<u>IVb</u>)	124
2.4. Versuche zur Reaktivität der Halogenliganden	133
D. <u>Zusammenfassung</u>	139
E. <u>Literaturverzeichnis</u>	141
F. <u>Verzeichnis der untersuchten Verbindungen</u>	147

	Seite
A. <u>Einleitung und Themenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse</u>	5
1. Tetracarbonylkomplexe des Typs $MHal_2(CO)_4L$ (<u>IV</u>)	5
1.1. Iodokomplexe $WI_2(CO)_4L$	7
1.2. Bromokomplexe $WBr_2(CO)_4L$	11
1.3. Chlorokomplexe $WCl_2(CO)_4L$ und $[WCl_2(CO)_3L]_2$	13
1.4. Iodobromokomplexe $WIBr(CO)_4L$	13
1.5. Spektren und Zersetzungsverhalten	16
2. Tricarbonylkomplexe des Typs $MHal_2(CO)_3LL'$ (<u>IVa</u>)	22
2.1. Variation der Liganden Hal, L und L'	22
2.2. Umsetzungen von Dihalogeniden $MHal_2$ mit den Hexacarbonylkomplexen $M(CO)_6$	29
2.3. Komplexe $MHal_2(CO)_3LL'$ mit sekundären und tertiären Arsanliganden	34
2.4. Trimethylphosphit und Triphenylphosphan als Liganden	43
2.5. Pyridin, Bipyridin und Trimethylamin als Liganden	52
2.6. Halogenaustausch der Komplexe $MHal_2(CO)_3L_2$	57
3. Dicarbonylkomplexe des Typs $MHal_2(CO)_2L_3$ (<u>IVb</u>)	59
3.1. Trimethylphosphankomplexe	59
3.2. Tert.-Butylisonitrilkomplexe	64
3.3. Acetylenkomplexe	69
4. Reaktivität der Halogenliganden	76
5. NMR- und Strukturuntersuchungen	79
5.1. ^{31}P -Kernresonanzspektren	79
5.2. Die Kristallstruktur des Iodokomplexes $WI_2(CO)_4PMe_3$ (<u>1a</u>) ..	83
5.3. Dynamische 1H -NMR-Spektren von Bromotrimethylphosphankomplexen	87
5.4. Abschließende Bemerkungen	91

C. <u>Experimenteller Teil</u>	92
1. Zur Durchführung der präparativen Arbeiten	92
2. Umsetzungen	96
2.1. Darstellung von Komplexen $M\text{Hal}_2(\text{CO})_4\text{L}$ (<u>IV</u>)	96
2.2. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe $M\text{Hal}_2(\text{CO})_3\text{LL}'$ (<u>IVa</u>)	107
2.3. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe $M\text{Hal}_2(\text{CO})_2\text{L}_3$ (<u>IVb</u>)	124
2.4. Versuche zur Reaktivität der Halogenliganden	133
D. <u>Zusammenfassung</u>	139
E. <u>Literaturverzeichnis</u>	141
F. <u>Verzeichnis der untersuchten Verbindungen</u>	147

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

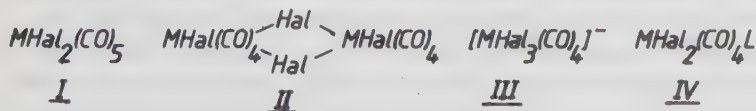
Abb.	Abbildung	mer	meridional
b	breit	Min.	Minuten
Ber.	berechnete Prozentwerte	Mu	Multiplet
bipy	2,2'-Bipyridin	μ	Wellenlänge
n-Bu	Butylgruppe, $-C_4H_9$	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
t-Bu	Butylgruppe, $-C_4H_9$	ν	Wellenzahl
Cp	Cyclopentadienyl-Ligand, C_5H_5	PFT	Puls-Fourier-Transform
d	Dichte	Ph	Phenylgruppe, $-C_6H_5$
D	Dublett	PPN	Bis(triphenylphosphan)-iminium-Kation
δ	chemische Verschiebung	PT	Pseudotriplett
dmpe	Ethylenbis(dimethylphosphan)	py	Pyridin
dppe	Ethylenbis(diphenylphosphan)	R	organischer Substituent
dppm	Methylenbis(diphenylphosphan)	R-Wert	kristallographischer Güteparameter
E	P, As oder Sb	ρ_r	Wellenzahl (r: rocking)
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrum	s	schwach
Et	Ethylgruppe, $-C_2H_5$	S	Singulett
ext.	extern(er Standard)	Sch	Schulter
fac	fazial	Schmp.	Schmelzpunkt
FD-MS	Felddesorptions-Massenspektrum	σ	Standardabweichung
Gef.	gefundene Prozentwerte	ss	sehr schwach
Gl.	Gleichung	sst	sehr stark
h	Stunde(n)	st	stark
Hal	Halogenatom	Tab.	Tabelle
h ν	unter UV-Strahlung	tert.	tertiär
I	Intensität	THF	Tetrahydrofuran
i.Hochvak.	im Hochvakuum	TMS	Tetramethylsilan
int.	intern(er Standard)	UV	Ultraviolettes Licht
i.Vak.	im Vakuum	u.Zers.	unter Zersetzung
IR	Infrarot(-Spektrum)	V	Volumen
J	Kopplungskonstante	X	N, Cl, Br oder I (Analysen)
K	Gleichgewichtskonstante	Z	Zahl der Moleküle pro Elementarzelle
L, L', L''	Lewis-basischer Ligand oder Lewis-Base		
Lsgm.	Lösungsmittel		
m	mittel		
M	Metallatom		
Me	Methylgruppe, $-CH_3$		

A. EINLEITUNG UND THEMENSTELLUNG

Metallorganische Wolfram- und Molybdänkomplexe der Koordinationszahl 7 werden seit 1960 dargestellt ¹⁻¹³⁾ und seit 1970 mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht ^{12,14-32)}. Sie unterscheiden sich von den gut untersuchten Komplexen der Koordinationszahl 6 ³³⁾ durch ihre größere Labilität ³⁴⁻³⁶⁾ und die Vielfalt ihrer Strukturen ¹²⁾.

Eine Methode, solche Komplexe aus Verbindungen niedrigerer Koordinationszahl zu gewinnen, ist die oxidative Addition von Halogenen ³⁷⁻⁴²⁾. Sie geschieht bei Carbonylkomplexen unter Substitution von CO-Liganden. Mit Metallen der VI. Nebengruppe, insbesondere mit Wolfram und Molybdän, erhält man dabei Carbonyldihalogenokomplexe der Koordinationszahl 7 ^{1,3,7,37,38)}. Das Metallatom besitzt in ihnen formal die Oxidationszahl +II, und die Verbindungen sind bis auf wenige Ausnahmen diamagnetische Neutralkomplexe. Die erhöhte Ligandenabstoßung im Vergleich zu Komplexen der Koordinationszahl 6 und die Schwächung der Carbonyl-Metall-Bindungen durch den Elektronenzug zweier Halogenliganden tragen dazu bei, daß die siebenfach koordinierten Carbonylhalogenokomplexe labil sind, in der Regel in Lösung eine nicht-starre (fluktuierende) Ligandensphäre besitzen ^{11-13,43-45)} oder auch instabil sind.

Die Reaktivität eines Komplexes, der viele CO-Liganden trägt, ist größer als die eines Komplexes, der mit stärkeren Donorliganden abgesättigt ist ⁷⁾. Die Pentacarbonylkomplexe I, die Stammverbindungen dieser Verbindungsklasse, sollten am reaktivsten und labilsten sein. Tatsächlich wurden sie bisher nie isoliert. Die in der Reaktivität folgenden Tetracarbonylverbindungen II ^{39,46-49)} und III ^{16,37,38)} sind jedoch bekannt. Man kann sie sich aus Typ I durch CO-Substitution entstanden denken. Diese Verbindungen sind die Schlüsselverbindungen zur Darstellung siebenfach koordinierter Carbonylhalogenokomplexe durch Substitution mit Lewis-Basen ^{7,12,13,50,51)}.



Es existiert ein weiterer Typ IV von Tetracarbonyldihalogenokomplexen, der allerdings erst durch eine einzige Verbindung belegt ist ⁴⁹⁾. Zu ihrer Darstellung wurde die oxidative Addition erstmals auf einen Pentacarbonylmetall(0)-Komplex angewandt.

Da in Komplexen des Typs II durch Lewis-Basen die Halogenbrücken etwa ebenso leicht gespalten werden, wie die CO-Gruppen substituiert werden, bildeten sich stets unter Disubstitution Tricarbonylkomplexe des Typs IVa. Mögliche Zwischenstufen dieser Reaktionen wurden bisher nicht entdeckt. Als solche kommen die Komplexe des Typs IV oder IIa in Frage, die durch die Spaltung der Halogenbrücken bzw. durch die Substitution von CO-Liganden möglich sind.



IIa



IVa

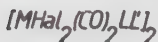
Ein Merkmal der so erhaltenen Tricarbonylkomplexe des Typs IVa ist, daß sie zwei gleiche Liganden L und L' tragen. Ausgehend von Komplexen des Typs IV sollten hingegen auch solche mit verschiedenen Liganden zu erhalten sein. Durch die mögliche Verwendung eines funktionellen Liganden L^{52,53)} werden die präparativen Möglichkeiten noch erweitert. Bisher sind solche Verbindungen unbekannt.

Die Komplexanionen des Typs III reagieren mit Lewis-Basen unter Substitution eines CO-Liganden^{50,51)}. Dabei werden die Anionen des Typs IIIa erhalten.



IIIa

In einigen Fällen gelang es, in Tricarbonylkomplexe des Typs IVa einen dritten Liganden L einzuführen^{8,9,11)}. Der erhaltene Komplexotyp IVb wurde bisher nicht mit drei verschiedenen Liganden L, L' und L'' verwirklicht. Auch die Darstellung des Komplexotyps IIb aus Typ IIIa durch CO-Substitution mit Lewis-Basen gelang bisher nicht¹²⁾. Der Typ IIb, durch Kondensation von zwei Molekülen des Typs IVa unter CO-Substitution entstanden, wurde jedoch erwähnt⁸⁾. Die weitere Substitution von CO-Liganden erscheint durch Isonitrile möglich, worauf die beschriebenen Komplexe $\text{MoHal}_2(\text{CNR})_5$ hinweisen⁵⁴⁾. Diese Isonitrilverbindungen sind wesentlich stabiler als die analogen Carbonylhalogenokomplexe I.



IIb



IIIb



IVb

Röntgenstrukturanalysen wurden von den Komplexen des Typs III¹⁶⁾, IVa^{15,17,18,21,22,25,30)} und IVb^{19,26,27,31)} durchgeführt. Die ermittelten Koordinationsgeometrien konnten vier Polyedertypen zugeordnet werden. Diese sind das überkappte Oktaeder ("CO", capped octahedron, 1:3:3)^{12,13)}, das überkappte trigonale Prisma ("CTP", capped trigonal prism, 1:4:2)²⁸⁾, die pentagonale Bipyramide ("PB", pentagonal bipyramid, 1:5:1)^{12,13)} und die "Klavierstuhl"-Anordnung (piano chair structure, 4:3)³¹⁾. Die Zahlenverhältnisse in den Klammern geben die Anzahl der metallgebundenen Ligandenatome an, die in parallelen Ebenen liegen, welche durch das Polyeder gelegt werden. An diesen Strukturanalysen wird der kleine Energieunterschied zwischen den verschiedenen Koordinationsgeometrien deutlich. Aber trotz der vielen möglichen Isomere sind nur in wenigen Fällen zwei verschiedene Kristalltypen erhalten worden. In der Regel stehen die CO-Liganden wie auch die Halogenliganden zueinander in cis-Stellung.

Außer der Darstellung und den Strukturen der genannten Komplextypen wurde ihre Chemie bisher nur wenig untersucht^{8,55,56)}. Bedingt durch die Labilität der Komplexe war dies hauptsächlich eine Substitutionschemie^{8,12,36,56)}, bei der einzähnige Liganden^{8,19,30)} und häufiger zweizähnige Chelatliganden^{7,10,22,57)} eingesetzt wurden. Reaktionen am Liganden und gezielte Substitution der Halogenfunktionen wurden bislang nicht durchgeführt.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Tetracarbonylkomplexe des Typs IV möglichst auf verschiedenen Wegen zu gewinnen und die Grenzen der Darstellung dieser labilen Komplexe aufzuzeigen. Die durch diesen Komplextyp eröffneten Reaktionswege sollten untersucht werden, insbesondere die Möglichkeit, Komplexe mit verschiedenen einzähnigen Liganden L zu erhalten. Mit der Verwendung von funktionellen einzähnigen Liganden^{52,53)} sollten auch Reaktionen am Liganden zur Synthese von mehrkernigen Komplexen erschlossen werden. Die Möglichkeit dazu sollte ebenfalls durch die Reaktion der Halogenliganden oder die Substitution von CO-Gruppen mit geeigneten Reaktionspartnern genutzt werden.

Da auch Mehrfachbindungssysteme Lewis-Basen sind, war es wissenswert, wie sich Nitrile, Isonitrile, Olefine und Acetylene gegenüber den genannten Komplextypen verhalten. Wegen der Beziehung der untersuchten Komplexe zu den Metathesekatalysatoren, wie $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2 \text{ py}_2$ ⁵⁸⁾ und $\text{WHal}_2(\text{CO})_3\text{L}_2$ oder " $\text{MHal}_2(\text{CO})_4$ " ⁵⁹⁾, schien es lohnend, speziell Olefin- oder Acetylderivate darzustellen und sicher zu charakterisieren.

Die vorliegende Untersuchung der genannten Komplextypen sollte Teil des übergeordneten Themas der Arbeitsgruppe sein, reaktive Komplexe mit funktionellen Liganden darzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Das zunächst angestrebte Ziel, auf diesem Wege Mehrkernkomplexe zu synthetisieren, wurde dabei zugunsten einer allgemeineren Untersuchung dieser Halogenokomplexe zurückgestellt.

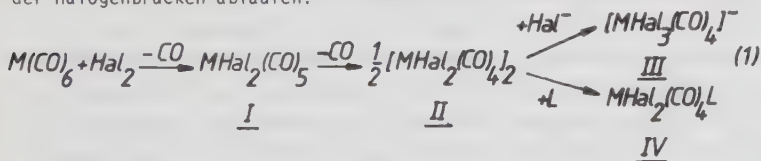
B. BESCHREIBUNG UND DISKUSSION

DER ERGEBNISSE

1. Tetracarbonylkomplexe des Typs $MHal_2(CO)_4L$ (IV)

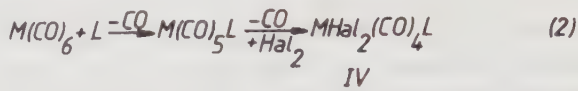
Im Verlauf dieser Arbeit wurden drei mögliche Reaktionswege zur Darstellung von Tetracarbonylkomplexen des Typs IV untersucht. Sie gingen alle drei von den Hexacarbonylen $M(CO)_6$ aus und unterschieden sich in der Reihenfolge der Reaktionen der Lewis-Basen L und der Halogene Hal_2 mit dem Metallhexacarbonyl. Die Reaktionen der Halogene erfolgten dabei als oxidative Additionen unter CO-Substitution. Dadurch wurde die Koordinationszahl der Komplexe auf 7 erhöht, womit ihre Ligandensphären nicht-starr und gegen den Angriff von Lewis-Basen labil wurden.

Der erste Reaktionsweg ging von den Komplexen $[MHal_2(CO)_4]_2$ des Typs II aus, deren Darstellung seit 1965 bekannt ist (46-48,39,60). Sie sollten mit Lewis-Basen L unter Spaltung der Halogenbrücken zu Komplexen des Typs IV reagieren. Gleichung (1) beschreibt die Darstellung der Komplexe des Typs II und ihre Reaktion mit den Lewis-Basen L und Hal^- . Im ersten Reaktionsschritt wurden die Halogene an die Hexacarbonylkomplexe $M(CO)_6$ unter Bildung der Komplexe des Typs I addiert. Diese stellen die lösliche Form der Komplexe des Typs II dar, in die sie sich umlagern und darum selber bisher nicht isoliert werden konnten. Die folgende Addition der Lewis-Basen L und Hal^- sollte unter Spaltung der Halogenbrücken ablaufen.



Dieses war bei den bereits bekannten Reaktionen mit den schwachen Lewis-Basen Hal^- der Fall (46,47). Dabei entstanden anionische Tetracarbonylkomplexe des Typs III, die zuerst 1964 auf anderem Wege durch die oxidative Addition von Halogenen an die Komplexe $[MHal(CO)_5]^-$ dargestellt wurden (37,38). Auch die Reaktionen von stärkeren Lewis-Basen mit den Zweikernkomplexen des Typs II waren bekannt. Sie führten jedoch stets zu den Tricarbonylkomplexen $MHal_2(CO)_3L_2$ des Typs IVa (7,36). In dieser Arbeit wurden solche Umsetzungen mit Lewis-Basen nachvollzogen, wobei neben den Komplexen des Typs IVa auch die des Typs IV identifiziert wurden. Da aber die verwendeten Lewis-Basen bevorzugt CO-Liganden substituierten, schied dieser Reaktionsweg zur Darstellung der Komplexe des Typs IV aus.

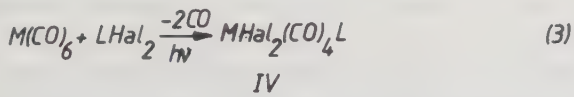
Der zweite Reaktionsweg wurde 1977 verwirklicht ⁴⁹⁾. Dabei erfolgte im ersten Reaktionsschritt nach Gleichung (2) die Reaktion der Lewis-Base L mit dem Metallcarbonyl zu dem Komplex $M(CO)_5L$ und im zweiten die oxidative Addition von Halogen.



Diese Reaktion konnte erfolgreich zur Darstellung der Komplexe des Typs IV angewandt werden. Da die analoge Darstellung der Komplexe des Typs IVa aus den Komplexen $M(CO)_4L_2$ lange bekannt war ^{7,8,12,13,61)}, ist es verwunderlich, daß die Reaktion nach Gleichung (2) bisher nur an einem Beispiel verwirklicht wurde und in früheren Arbeiten kein Versuch dazu erwähnt wurde ^{12,13,36,61)}. Dies liegt zum Teil daran, daß in einer großen Zahl von Arbeiten zweizählige Chelatliganden verwendet wurden ^{7,12,13)}. Daher kamen Komplexe $M(CO)_5L$ nur selten zum Einsatz. Zum anderen gelingt eine Darstellung nach Gleichung (2) vermutlich dann nicht, wenn das Halogen den Liganden L angreift. Außerdem muß dieser auch nach der oxidativen Addition des Halogens fest genug an den Metallkomplex gebunden sein, damit die entstandenen Komplexe des Typs IV keine Umwandlungsreaktionen eingehen. Es zeigte sich im Verlauf dieser Arbeit, daß schwache σ -Donoren mit schwachem π -Akzeptorvermögen, z.B. Dimethyliodarsan, und starke σ -Donoren ohne π -Akzeptorvermögen, wie Trimethylamin, labile Liganden in diesem Sinne sind. So erklärt sich, daß bis zu Beginn dieser Arbeit nur einmal ein Komplex $M(CO)_5L$ mit einem geeigneten Liganden L in einer Reaktion nach Gleichung (2) eingesetzt worden war ⁴⁹⁾. Dieser war der Carbenligand 1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden, der ein starker σ -Donor- und ein guter π -Akzeptorligand ist.

Der dritte Reaktionsweg wurde bisher noch nicht beschrieben. Während bei den Reaktionen nach Gleichung (1) zuerst das Halogen und nach Gleichung (2) zuerst die Lewis-Base an den Metallkomplex gebunden wurde und in einem zweiten Reaktionsschritt der andere Partner, reagierte nach Gleichung (3) das Dihalogenid der Lewis-Base $LHal_2$ in einem Schritt mit dem Hexacarbonylmetallkomplex. Zur Reaktion war in diesem Falle die Anregung des Carbonylkomplexes durch UV-Bestrahlung notwendig.

Auch diese Reaktion war zur Reindarstellung der Komplexe des Typs IV nicht geeignet. Sie wird in Kap.2.2 ausführlich beschrieben, da sie zu Komplexen des Typs IVa führte.

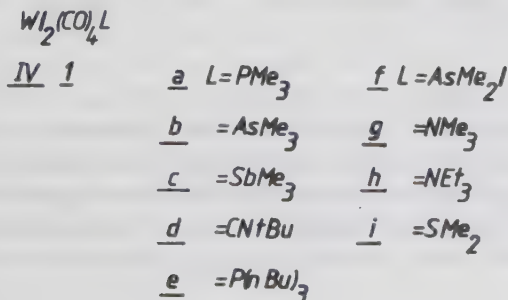


Nachdem nun die drei möglichen Wege zu den Tetracarbonylkomplexen des Typs IV vorgestellt worden sind, wird in den folgenden Abschnitten ihre Anwendung zur Darstellung dieser Verbindungen beschrieben.

1.1. Iodokomplexe $WI_2(CO)_4L$

Die Halogene sind aggressive Oxidationsmittel, und ihr Einsatz zur Darstellung der labilen Komplexe des Typs IV war nur möglich, wenn die große Reaktionswärme schnell genug abgeführt werden konnte, ohne die Komplexe zu zerstören. Da sie die niedrige Oxidationsstufe +II besitzen, mußte auch ein Überschuß an Oxidationsmittel vermieden werden. Beides konnte durch die Verwendung von Halogenlösungen und das Absenken der Reaktionstemperatur erreicht werden.

Durch die Reaktionen von Iod mit den Ausgangskomplexen $W(CO)_5L$ nach Gleichung (2) konnten die Tetracarbonylkomplexe 1a, b und d dargestellt werden. Die Verbindungen 1e und 1f - 1i konnten als Öl, bzw. aufgrund ihrer Zersetzlichkeit, nicht rein erhalten werden. Ihre Identifizierung gelang anhand der vier charakteristischen CO-Valenzschwingungsbanden in IR-Spektren der Verbindungen. Da die Oxidationen mit Iod bei tieferen Temperaturen als 0°C nicht abliefen, konnten keine schonenderen Bedingungen angewandt werden.



reaktion weitgehend löste, und da der Komplex 6f sich erst zu Ende der Umsetzung in größerer Menge bildete. Da bei fortgeschrittener Reaktion die Konzentration des Komplexes 1c größer ist, besteht dann eine größere Wahrscheinlichkeit zur Bildung des Komplexes 6f.

Es wurde eine Reihe weiterer Komplexe $M(CO)_5L$ im Sinne der Gleichung (2) mit Iod oxidiert. Diese Komplexe und das Ergebnis ihrer Oxidation sind in Tabelle 1 aufgeführt. Je nach dem Ergebnis sind die Komplexe den Gruppen A, B oder C zugeordnet.

Die Komplexe der Gruppe A ließen sich zu den isolierbaren Komplexen 1a - 1e oxidieren. In ihnen sind die Bindungen des Liganden L an das Zentralatom durch den elektronischen Einfluß der Substituenten am Liganden stabilisiert: die aliphatischen Methyl- und n-Butylgruppen besitzen einen +I-Effekt, und die Isonitrilgruppe zeigt ein gutes π -Akzeptorvermögen. Die Liganden dieser Komplexe sind außerdem gegen Iodoxidation inert und so zur Darstellung der Komplexe des Typs IV geeignet. Der Komplex 1d ist den labilen Komplexen des Typs $MHal_2(CO)_5$ verwandt, indem er ebenfalls fünf gute π -Akzeptorliganden trägt.

In der Gruppe B sind die Ausgangsverbindungen zusammengefaßt, die zu instabilen Komplexen des Typs IV führten, von denen die Komplexe 1f - 1i IR-spektroskopisch identifiziert wurden. Die Liganden L mit den stark elektro-negativen Chlorid-, Iodid- und Methoxysubstituenten besitzen einen -I-Effekt und sind in Komplexen IV schwächer gebunden als die Liganden der entsprechenden Komplexe in Gruppe A. Dementsprechend zeigen diese Komplexe eine größere Zersetzlichkeit als die Komplexe 1a - 1e. Die Phosphankomplexe $W(CO)_5PMe_2Cl$ ⁶²⁾ und $W(CO)_5P(OMe)_3$ ⁶³⁾ reagierten langsam mit Iod, und die resultierenden Produkte zersetzten sich sofort. Die Arsankomplexe $W(CO)_5AsMe_2I$ und $W(CO)_5AsMe_2Cl$ ⁶⁴⁾ reagierten rasch mit Iod, und der Dimethyliodarsankomplex 1f konnte IR-spektroskopisch identifiziert werden. Die Zersetzlichkeit der Aminkomplexe 1g und 1h kann auf einen Mangel der Aminliganden an π -Akzeptorvermögen zurückgeführt werden. Die geringe Stabilität des Sulfankomplexes 1i ist vermutlich die Folge der Reaktion des Dimethylsulfan- mit den benachbarten Halogenliganden. Der Molybdänkomplex $Mo(CO)_5AsMe_3$ reagierte mit Iod erst im Überschuß und zersetzte sich dabei. Dies bestätigt die allgemein geringere Stabilität der Halogenomolybdän- im Vergleich zu den entsprechenden Halogenowolframkomplexen ³⁶⁾.

Tabelle 1: Umsetzungen von Komplexen $M(CO)_5L$ mit Iod

Komplexe	Gruppe	identifizierte Produkte
$M(CO)_5L$		
$W(CO)_5PMe_3$	A	<u>1a</u>
$W(CO)_5AsMe_3$		<u>1b</u>
$W(CO)_5SbMe_3$		<u>1c</u> , $SbMe_3I_2$, $[WI_2(CO)_4]_2$
$W(CO)_5CNtBu$		<u>1d</u>
$W(CO)_5P(nBu)_3$		<u>1e</u>
$W(CO)_5PMe_2Cl$	B	--
$W(CO)_5P(OMe)_3$		--
$W(CO)_5AsMe_2Cl$		--
$W(CO)_5AsMe_2I$		<u>1f</u> , $WI_2(CO)_3(AsMe_2I)_2$ <u>14</u>
$W(CO)_5NMe_3$		<u>1g</u>
$W(CO)_5NEt_3$		<u>1h</u>
$W(CO)_5SMe_2$		<u>1i</u>
$Mo(CO)_5AsMe_3$		--
$W(CO)_5py$	C	$[WI_2(CO)_4]_2$
$Mo(CO)_5pip$		$[MoI_2(CO)_4]_2$
$W(CO)_5PPh_3$		--
$W(CO)_5AsMe_2H$		$W(CO)_5AsMe_2I$, HI , $WI_2(CO)_3(AsMe_2I)_2$ <u>14</u>
$Cr(CO)_5AsMe_2H$		$Cr(CO)_5AsMe_2I$, HI
$[W(CO)_5AsMe_2-]_2$		$W(CO)_5AsMe_2I$, $AsMe_2I$, $WI_2(CO)_3(AsMe_2I)_2$ <u>14</u>
$Cr(CO)_5AsMe_3$		--

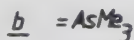
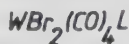
Die Komplexe der Gruppe C zeigten Oxidationsreaktionen des Iods am Liganden. Der Pyridin- und der Piperidinligand wurden dabei aus dem Komplex $M(CO)_5L$ unter gleichzeitiger Bildung von Komplexen des Typs II verdrängt. Die Art der Reaktion dieser beiden Liganden mit Iod blieb ungeklärt. Der Komplex $W(CO)_5PPh_3$ ⁶⁵⁾ verbrauchte mehr Iod als nach Gleichung (2) notwendig war. Es konnte jedoch kein Bestandteil des erhaltenen Substanzgemisches identifiziert werden. Die Komplexe mit funktionellen Liganden ⁵³⁾ $W(CO)_5AsMe_2H$, $Cr(CO)_5AsMe_2H$ und $[W(CO)_5AsMe_2-J]_2$ ^{53,66)} wurden in einer ersten Reaktionsstufe zu den Dimethyliodarsankomplexen

$M(CO)_5AsMe_2I$ oxidiert. Die weitere Oxidation zersetzte die Komplexe, wobei der Komplex 1f des Typs IV zu keinem Zeitpunkt in der Reaktionslösung identifiziert werden konnte. Die Oxidation von $W(CO)_5AsMe_2H$ wurde auch unter Zusatz von Trimethylamin durchgeführt. Dabei wurde der Tetramethyldiarsankomplex $[W(CO)_5AsMe_2]_2$ erhalten, und der entstandene Iodwasserstoff wurde als Ammoniumsalz abgefangen. Ein Iodüberschuß oxidierte die bei diesen Reaktionen entstandenen Dimethyliodarsankomplexe $W(CO)_5AsMe_2I$ unter Zersetzung zu dem Komplex $WI_2(CO)_3(AsMe_2I)_2$ 14, dessen Bildung auf die zeitweilige Gegenwart von 1f schließen läßt.

Eine Ausnahme bildete der Komplex $Cr(CO)_5AsMe_3$ ⁶⁷⁾, der keine Reaktion mit Iod zeigte. Dies mag die Eigenheit des Chroms widerspiegeln, nur selten und schwer zugänglich die Oxidationsstufe +II in Carbonylchromkomplexen einzunehmen ^{7,12)}. So existiert der paramagnetische, blaue Komplex $Cr(CO)_5I$, nicht aber der Komplex $[CrI_2(CO)_4]_2$ des Typs II oder Derivate davon ^{4,39)}.

1.2. Bromokomplexe $WBr_2(CO)_4L$

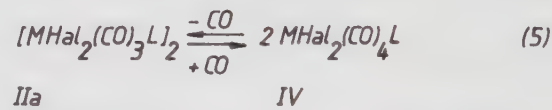
Während die Oxidation der Pentacarbonylkomplexe $M(CO)_5L$ mit Iod unterhalb von $0^\circ C$ nicht ablief, verlangte die Darstellung der Bromokomplexe 2 des Typs IV nach derselben Methode (s. Gl. 2) Temperaturen von $0^\circ - -20^\circ C$ und die Verwendung verdünnter Bromlösungen. Für diese wurde vorzuziehenderweise Tetrachlorkohlenstoff verwendet, das Brom gut und die entstandenen Komplexe 2 wenig löste. Als Lösungsmittel zur Vorlage der Pentacarbonylkomplexe $M(CO)_5L$ diente dabei jedoch Petrolether.



Die Zahl der Komplexe 2 ist wesentlich geringer als die der Iodokomplexe 1, denn durch die höhere Oxidationskraft des Broms waren Folgereaktionen zumeist unvermeidbar. Während z.B. die Iodokomplexe 1d und 1f - 1i zersetzlich waren, aber spektroskopisch identifiziert wurden, konnten analoge Bromokomplexe überhaupt nicht erhalten werden. Auch der zu 1c,

analoge Trimethylstibankomplex 2 war nicht darstellbar. Denn Brom reagierte mit dem Ausgangskomplex $W(CO)_5SbMe_3$ ausschließlich zu dem Dibromid $SbMe_3Br_2$ und dem Bromokomplex $[WBr_2(CO)_4]_2$. Das entstandene Produktgemisch reagierte unter UV-Bestrahlung nicht zu dem Stibankomplex 2.

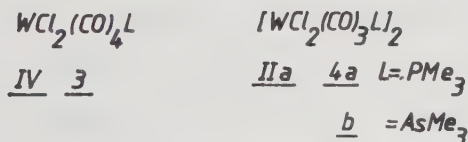
Die isolierten und im Vakuum getrockneten Komplexe 2 lösten sich wenig in Benzol. Durch Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Suspension dieser Komplexe konnten sie in Lösung gebracht werden. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung der Komplexe mit einer solchen Lösung ergab jedoch die doppelte Molmasse. Es ist daher anzunehmen, daß die Zweikernkomplexe 2' des Typs IIa vermessen wurden. Dies bestätigte der Erhalt solcher schwerlöslichen Tricarbonylkomplexe bei Einleiten von Stickstoff zur Vertreibung von Kohlenmonoxid in Lösungen der Komplexe 2. Diese waren an drei CO-Absorptionsbanden im IR-Spektrum von den Komplexen 2 des Typs IV zu unterscheiden. Die Analysenwerte des Komplexes 2b' sprachen für seine angenommene Zusammensetzung. Die Analysenprobe stammte von der im Vakuum getrockneten Substanz der Komplexe 2b. Eine ebenso erhaltene Probe aus 2a erwies sich jedoch als ein Gemisch der Komplexe 2a und 2a'. Lösungen der Komplexe 2, die mit einem CO-Strom verblasen wurden, ergaben Analysenproben, die die Zusammensetzung der Tetracarbonylkomplexe 2 bestätigten. Offensichtlich lag bei diesen Umwandlungen ein Gleichgewicht nach Gl.(5) der Komplexe des Typs IIa und IV vor.



Ein solches Gleichgewicht gingen die Iodokomplexe 1 nicht ein. Deren Lösungen, die einige Zeit leicht erwärmt wurden, besaßen allerdings eine dunkelgelbe Farbe, die bei Überleiten von CO-Gas sofort hellgelb wurde. Dies sprach ebenfalls für die reversible Abgabe von Kohlenmonoxid. Die Isolierung reiner kristalliner Komplexe 1 gelang, entsprechend der der Komplexe 2, nur aus Lösungen, die mit Kohlenmonoxid gesättigt waren. Dieses zeigt, daß die Bromokomplexe 2 wesentlich labiler sind als die Iodokomplexe 1. Diese Tendenz setzt sich bei Chlorokomplexen fort.

1.3. Chlorokomplexe $WCl_2(CO)_4L$ und $[WCl_2(CO)_3L]_2$

Chlorokomplexe wurden ebenfalls analog der Darstellung der Bromokomplexe nach Gl.(2) erhalten. Dabei mußte die Temperatur der Reaktionslösung mindestens -25° - $-30^{\circ}C$ betragen. Ein geringer Chlorüberschuß zersetzte die als Niederschläge angefallenen Komplexe sofort. Die Komplexe 3 des Typs IV konnten nicht isoliert werden. Stattdessen wurden die Komplexe 4 des Typs IIa erhalten. Auch die Trimethylstibankomplexe 3 oder 4 wurden nicht erhalten, da Chlor den Ausgangskomplex $W(CO)_5SbMe_3$ zu dem Dichlorid $SbMe_3Cl_2$ und dem Chlorokomplex $[WCl_2(CO)_4]_2$ des Typs II oxidierte, aus denen unter UV-Bestrahlung kein Stibanolwolframkomplex entstand.

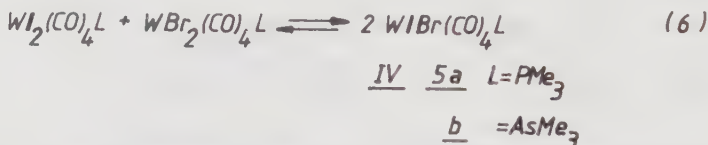


Vermutlich existieren die Komplexe 3 unter Kohlenmonoxidatmosphäre und bei tieferen Temperaturen als $-25^{\circ}C$. Ab dieser Temperatur bekamen die erhaltenen Niederschläge der Chlorokomplexe in ihren Mutterlaugen bei Erwärmen eine blaßgelbe Farbe, die wohl ihre Umwandlung (s.Gl.5) in die Komplexe 4 des Typs IIa anzeigte. Bei der IR-spektroskopischen Messung, die die Proben auf etwa $+40^{\circ}C$ erwärmte, konnten nur die Komplexe 4 erfaßt werden. Diese wurden isoliert und charakterisiert. Durch Einleiten von CO-Gas in eine Chloroformlösung des Komplexes 4b mit anschließender IR-Messung konnte auch ein Spektrum des Komplexes $WCl_2(CO)_4AsMe_3$ erhalten werden, der im Verlauf der Messung zersetzt wurde.

1.4. Iodobromokomplexe $WIBr(CO)_4L$

Die Umsetzung von Iodbromid nach Gleichung (2) sollte Komplexe des Typs IV ergeben, die in ihren Eigenschaften zwischen denen der Komplexe 1 und 2 stehen. Bei der Durchführung dieser Reaktionen mit $W(CO)_5PMe_3$ und $W(CO)_5AsMe_3$ bildeten sich jedoch jeweils drei Komplexe des Typs IV anstatt von nur einem. Zwei dieser Komplexe wurden als 1 und 2 identifiziert, der dritte, dessen IR-Absorptionsbanden und 1H -NMR-Signale zwischen denen der beiden anderen Komplexe lagen, wurde für den Iodobromokomplex 5 gehalten. Da Iodbromid zu etwa 8% in Brom und Iod dis-

soziieren kann ⁶⁸⁾, bestand die Möglichkeit, daß die Komplexe 1 und 2 aus Iod und Brom entstanden waren. Um festzustellen, ob die verschiedenen Komplexe IV sich unter Halogenaustausch ins Gleichgewicht setzen, wurde eine Oxidation nach Gleichung (2) mit einer verdünnten äquimolaren Lösung eines Gemisches von Iod und Brom in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Wenn die Halogene unabhängig voneinander reagierten, sollten dabei nur die Komplexe 1 und 2 entstehen. Die ¹H-NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung entsprachen dieser Erwartung. Sie zeigten zuerst das Entstehen der Komplexe 1 und 2 mit der nachfolgenden Bildung von Komplex 5, bis die Signalintensitäten ein konstantes Verhältnis erreichten. Demnach findet ein intermolekularer Halogenaustausch nach Gleichung (6) statt.



Indem äquimolare Mengen der Komplexe 1 und 2 gelöst und ihre Reaktion unter CO-Atmosphäre zu Komplexen 5 verfolgt wurde (s.Gl.6), konnte der intermolekulare Halogenaustausch belegt werden. Es ist wahrscheinlich, daß nicht nur die Komplexe 5, sondern auch jeder der Komplexe 1 und 2 für sich einem Halogenaustausch unterliegen. Abb. 1 gibt die ¹H-NMR-Spektren eines solchen Halogenaustausches nach 5, 20 und 45 Minuten wieder. Die Spektren wurden von einer Lösung der Komplexe 1a und 2a in Chloroform erhalten, die wiederholt mit Kohlenmonoxid gesättigt wurde. 2a besitzt die Tendenz in 2a' überzugehen, und darum sind die 2a zuzuordnenden Signale anfangs verbreitert. Das Dublett für den Komplex 5a wächst im Laufe der Zeit an und ist neben denen für 1a und 2a schließlich das Intensitätsstärkste.

Eine Vorstellung über den Ablauf des Halogenaustausches gibt die Annahme eines Vierzentrenmechanismus nach Gleichung (7) ⁶⁹⁾. Im Übergangszustand c sind je zwei Moleküle a und b mit jeweils einem ihrer Halogenliganden verbrückt. Die Assoziation zweier Moleküle sollte dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein ⁶⁹⁾. Die Dissoziation kann auf zwei Wegen erfolgen. Auf dem einen bilden sich die Ausgangskomplexe a und b zurück, auf dem anderen entstehen zwei neue Moleküle d, die nun zwei verschiedene Halogenliganden tragen. Es ist wahr-

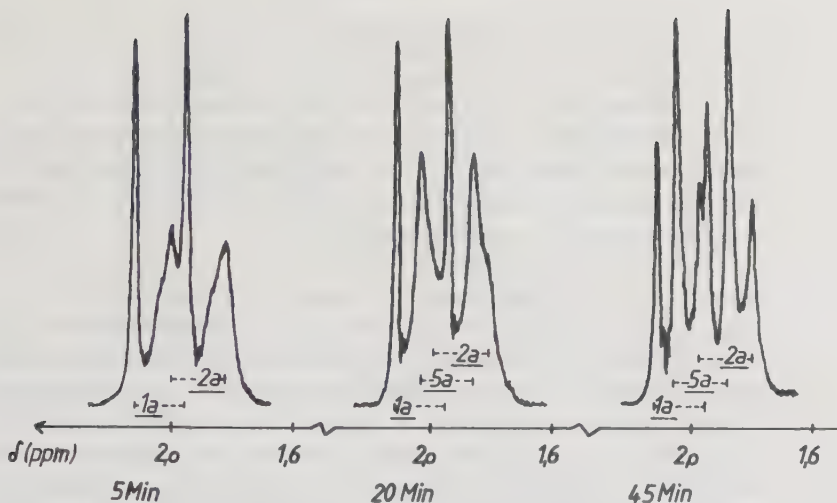
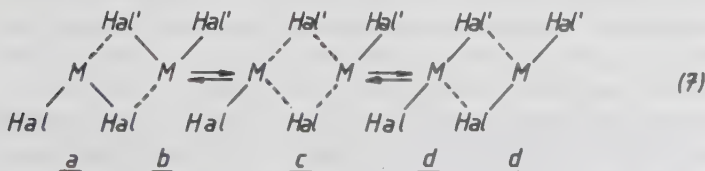


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektren der Lösung eines 1:1-Gemisches der Komplexe 1a und 2a zu verschiedenen Zeiten nach dem Auflösen (CHCl_3 , CO-gesättigt)

scheinlich, daß je drei Halogenliganden im Übergangszustand c cis-ständig zueinander sind, wie es bei dem Komplexanion $[\text{WBr}_3(\text{CO})_4]^{-16}$ der Fall ist. Der Halogenaustausch zeigt, daß die Halogenliganden zu intermolekularen Reaktionen fähig sind. Vermutlich sind sie in der Lage, CO-Liganden zu substituieren. Auf jeden Fall würden sie leicht die freie Koordinationsstelle eines Komplexes einnehmen, der schon einen CO-Liganden abgespalten hat. Die Komplexe I bzw. IV neigen zur CO-Dissoziation, und es wird verständlich, daß unter Ausbildung von Halogenbrücken aus ihnen Komplexe des Typs II bzw. IIa gebildet werden.



Bei den Versuchen mit Iodbromid traten als Folgeprodukte der Komplexe IV solche des Typs IVa auf, die ebenfalls einen Halogenaustausch anhand ihrer ^1H -NMR-Spektren zeigten. Diese und ihre Austauschreaktionen werden in Kap. 2. behandelt. Versuche, $\text{W}(\text{CO})_5\text{SbMe}_3$ mit Iodbromid umzusetzen, führten nach UV-Bestrahlung zu dem Komplex 1c als einzigem des Typs IV.

1.5. Spektren und Zersetzungsverhalten

Da von den Komplexen 1 - 5 eine Vielzahl von Isomeren denkbar ist, bestand die Möglichkeit, unterschiedliche Spektren von Lösungen der Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten. Darum wurden Benzol und Chloroform zur Herstellung von NMR-Proben und Cyclohexan, Chloroform und Kaliumbromid für IR-Proben verwendet.

Tabelle 2 gibt die ^1H -NMR-Daten der Komplexe 1 - 4 wieder, die für die EMe_3 - und den *t*-Butylisonitril-Liganden chemische Verschiebungen bei tieferem Feld zeigen als die der Ausgangskomplexe. Entgegen der geringeren Elektronegativität der Halogenliganden besitzen die Iodokomplexe 1 chemische Verschiebungen bei tieferem Feld als die Bromokomplexe 2. Dieser Effekt ist als Anisotropieeffekt der Metall-Halogen-Bindung bekannt ⁷⁰⁾. Die chemischen Verschiebungen der Komplexe 1 - 4 sind abhängig von dem Liganden EMe_3 und sind in der Reihe $\text{E}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ bei zunehmend höherem Feld zu finden ³⁶⁾. Die Chlorokomplexe 4 des Typs IIa zeigen chemische Verschiebungen, die mit denen der Tricarbonylkomplexe des Typs IVa vergleichbar sind (s. Kap. 2.).

Die Tabelle 3 zeigt die auftretenden ^1H -NMR-Signale dreier Komplexe des Typs IV bei dem Halogenaustausch unter Bildung von 5. Die mittleren Signale werden den Komplexen 5 zugeordnet, während die Signale bei höheren und tieferen chemischen Verschiebungen mit denen der Komplexe 1 und 2 übereinstimmen. Von den Spektren in Chloroform sind dort auch die relativen Signalintensitäten der drei Komplexe angeführt. Obwohl die Iodo- und Bromokomplexe im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden, ergibt die Messung ihrer Intensitäten nach dem Austausch einen geringeren Anteil an Bromokomplexen. Der Grund dafür ist die Tendenz der Komplexe 2, die wenig löslichen des Typs IIa zu bilden. Sie bewirkt, daß die Signale der Komplexe 2 stark verbreitert sind und sich mit den benachbarten Signalen überlagern, wodurch zu kleine Signalintensitäten für die Bromokomplexe gemessen werden. Die Niederschlagsbildung von Komplexen 2' des Typs IIa wurde in Abschn. 1.2. beschrieben.

Die Tetracarbonylgruppierungen der Komplexe 1-3 und 5 sind deutlich an vier CO-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum zu erkennen. Die Komplexe 4 des Typs IIa zeigen dahingegen drei CO-Banden. Die Tabelle 4 gibt die IR-Daten der Komplexe 1-5 wieder, und die Abb. 2 zeigt je

Tabelle 2: ^1H -NMR-Daten der Komplexe 1 - 4

(δ in ppm, J in Hz, int. TMS, Signalformen: S Singulett, D Dublett)

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_6		CHCl_3	
	$\delta(\text{EMe}_3)$	J	$\delta(\text{EMe}_3)$	J
<u>1a</u>	1,19 D	10,0	2,14 D	9,8
<u>1b</u>	1,13 S		1,89 S	
<u>1c</u>	0,89 S		1,63 S	
<u>1d</u>	0,78 S ^{a)}		1,63 S ^{a)}	
<u>2a</u> ^{b)}	1,05 D	9,6	1,84 D	10,0
<u>2b</u>	0,99 S		1,78 S	
<u>4a</u> ^{b)}	1,24 D	11,4	1,81 D	10,2
<u>4b</u>	1,16 S		1,63 S	

a) $\delta(\text{CNTBu})$ b) Messungen der Komplexe 2 und 4 in CO-gesättigten Lösungen

Tabelle 3: ^1H -NMR-Daten der Komplexe 5 nach Halogen austausch

(δ in ppm, J in Hz, int. TMS, Signalformen: S Singulett, D Dublett, Intensitäten I in %)

Komplex	Lösungsmittel ^{a)} : C_6H_6		CHCl_3		I
	$\delta(\text{EMe}_3)$	J	$\delta(\text{EMe}_3)$	J	
<u>1a</u>	1,15 D	10,0	2,04 D	10,1	26
<u>5a</u>	1,08 D	10,1	1,96 D	10,2	41
<u>2a</u>	1,00 D	10,2	1,89 D	10,3	33
<u>1b</u>	1,10 S		1,92 S		41
<u>5b</u>	1,06 S		1,87 S		44
<u>2b</u>	1,00 S		1,80 S		15

a) CO-gesättigt

ein typisches IR-Spektrum für die Komplextypen IV und IIa. Die CO-Banden der Komplexe 2 und 3 zeigen eine Absorption bei höheren Wellenzahlen als die der Iodokomplexe 1, bedingt durch den Einfluß der elektronegativeren Chlor- und Bromliganden. Dahingegen ist praktisch keine Abhängigkeit dieser Banden von der Art des Liganden EMe_3 ($\text{E}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) festzustellen. Der Isonitril-Ligand des Komplexes 1d bewirkt durch sein gutes π -Akzeptorvermögen eine CO-Bandenlage bei höheren Wellen-

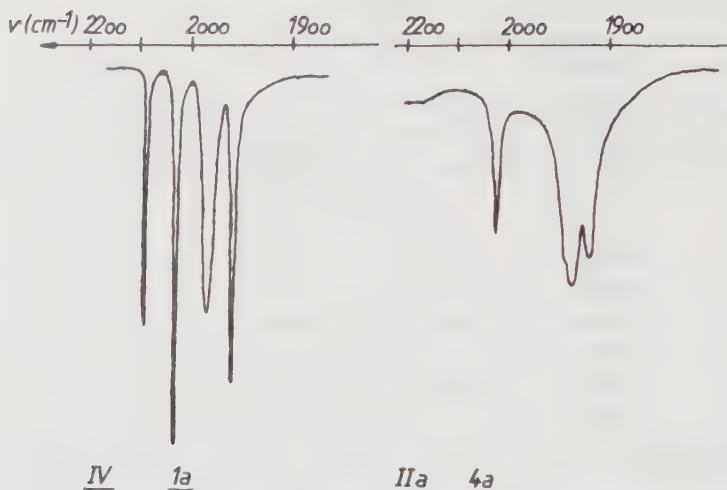


Abb. 2: IR-Spektren der Komplexe 1a Typ IV (in Cyclohexan) und 4a Typ IIa (in Chloroform) im CO-Valenzschwingungsbereich

zahlen als sie die anderen Komplexe 1 zeigen. Einige der IR-Spektren in Kaliumbromid besitzen eine Aufspaltung von Banden, die in den Lösungsspektren nicht aufgespalten sind. Diese wird auf die Störung der CO-Valenzschwingungen durch die Kaliumbromid-Matrix zurückgeführt. Die für die EMe_3 -Gruppierungen charakteristischen δ_r -Schwingungen (rocking), aufgenommen an Proben in Kaliumbromid, sind in der entsprechenden Tabelle 4 neben den CO-Valenzschwingungen mit aufgeführt. Die ν -CN-Valenzschwingungsbanden der Isonitrilverbindung 1d sind ebenfalls in Tabelle 4 zu finden.

In Tabelle 5 sind die IR-Daten der Verbindungen 1-3 aufgeführt, die nicht rein erhalten wurden. Die Komplexe 1e-1i und von den Komplexen 3 $\text{WCl}_2(\text{CO})_4\text{AsMe}_3$ können aufgrund dieser IR-Schwingungsfrequenzen dem Typ IV zugeordnet werden. Da die IR-Daten der aus 2a bzw. 2b entstandenen Komplexe 2a' bzw. 2b' denen der Verbindungen 4 entsprechen, werden sie dem gleichen Typ IIa zugeordnet.

Die vorliegenden Spektren der Komplexe 1-5 lassen keine Isomerengemische in Lösung erkennen. Ihre Spektren sind im Gegenteil einfach,

Tabelle 4: Schwingungsfrequenzen der Komplexe 1-5
(ν und ν_r in cm^{-1})

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12}		ν (CN)	
	ν (CO)			
<u>1a</u>	2083 st	2023 sst 1981 st 1956 st		
<u>1b</u>	2082 m	2025 sst 1985 st 1958 st		
<u>1c</u>	2082 m	2020 st 1975 st 1957 st		
<u>1d</u>	2086 st	2039 sst 2009 sst 1980 m 1965 sst 2204 ss b 2166 ss b		
<u>2a</u>	2103 s	2032 st 1984 m 1955 m		
<u>2b</u>	2102 m	2034 st 1988 st 1953 st		
<u>5a</u>	2094 ss	2026 sst 1983 m 1957 st		
<u>5b</u>	2089 m	2026 st 1989 st 1960 st		

Komplex	Lösungsmittel: CHCl_3		ν (CN)	
	ν (CO)			
<u>1a</u>	2086 m	2028 sst 1984 st 1958 m		
<u>1b</u>	2080 m	2021 sst 1992 st 1967 m		
<u>1c</u>	2080 m	2019 sst 1982 st 1962 m		
<u>1d</u>	2091 st	2043 sst 2016 sst 1966 stb 2010 s b 2186 ss b		
<u>2a</u>	2104 m	2035 sst 1985 st 1957 m		
<u>2b</u>	2102 m	2035 sst 1991 st 1960 m		
<u>4a</u>		2024 st 1936 sst 1920 st		
<u>4b</u>		2023 st 1938 sst 1910 Sch		
<u>5a</u>	2094 ss	2026 sst 1983 m 1957 st		
<u>5b</u>	2090 m	2027 st 1993 st 1965 m		

Komplex	in KBr		ν_r (E Me_3)	
	ν (CO)			
<u>1a</u>	2080 m	2025 st 1976 m 1961 st	960m	
<u>1b</u>	2082st	2027sst 2022Sch 1999sst 1990st 1961st 1946sst	915m	
<u>1c</u>	2081st	2022sst 2016Sch 1993 st 1982st 1960st 1946sst	844mb	
<u>1d</u>	2097st	2048sst 2022 st 1978sstb 2221mb 2188sb ^{a)}		
<u>2a</u>	2102 m	2041Sch 1989 m 1964 st	957m	
<u>2b</u>	2097 m	2030Sch 1991 m 1961 st	908m	
<u>4a</u>	2103ss	2028 st 1941sst 1921 st 1881 s	959m	
<u>4b</u>	2094 s	2020 st 1934sst 1926 st 1890 m	903m	

a) ν (CN)

so als ob nur eines der möglichen Isomere vorläge ¹¹⁾. Der Halogenaustausch, der an den Komplexen 5 beobachtet wurde, legt jedoch ihr Auftreten an allen Komplexen 1-5 nahe.

Tabelle 5: CO-Valenzschwingungsfrequenzen der nicht rein isolierten Komplexe 1-3
(ν in cm^{-1} , Intensitäten: m mittel, st stark, sst sehr stark, Sch Schuler)

Komplex	ν (CO)						Lösungsmittel
<u>1e</u>	2080	m	2022	st	1980	st	C_6H_{12}
<u>1f</u>	2075	m	2022	st	1990	st 1968 m	C_6H_{12}
<u>1g</u>	2078	m	2016	st	1978	m 1957 m	C_6H_{12}
<u>1h</u>	2077	st	2018	sst	1983	st 1956 st	C_6H_{12}
<u>1i</u>	2081	st	2023	sst	--	--	C_6H_{12}
<u>3 a)</u>	2110	m	2035	sst	1990	st 1956 st	CHCl_3
<u>2a'</u>	2025	sst	1951	sst	1939	sst 1921 sst	-- in KBr
<u>2b'</u>	2022	sst	1945	Sch	1936	sst 1919 sst	-- in KBr

a) $\text{WCl}_2(\text{CO})_4\text{AsMe}_3$ in CO-gesättigter Lösung

Die Tabelle 6 gibt die Schmelzpunkte und Zersetzungsbereiche der Komplexe 1-5 wieder. Während des Schmelzens trat in der Regel eine starke Zersetzung der Verbindungen unter Gasentwicklung ein. Allerdings wurde bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes eine irreversible Farbvertiefung an den Kristallen beobachtet, die sicherlich den Beginn der Zersetzung anzeigte. Die weniger stabilen Bromokomplexe 2a und 2b zeigten höhere Schmelzpunkte als die Iodokomplexe 1a und 1b, da sie sich offensichtlich mit Beginn der Zersetzung in die stabileren Komplexe 2a' und 2b' des Typs IIa umwandelten, so daß tatsächlich die Schmelzpunkte dieser Verbindungen bestimmt wurden. Die ebenfalls höheren Schmelzpunkte der Komplexe 4 des Typs IIa als die der Verbindungen 1 unterstützen diese Interpretation. Die Temperaturangaben der Tabelle 6 lassen die thermischen Stabilitäten der Komplexe 1-5 abschätzen.

Tabelle 6: Schmelzpunkte und Zersetzungsverhalten der Komplexe 1-5
(Temperaturangaben in °C, Schmp. u. Zers.)

Komplex	Beginn der Farb- vertiefung	Schmelzpunkt
<u>1a</u>	105	134 - 136
<u>1b</u>	96	121 - 124
<u>1c</u>	100	106 - 108
<u>1d</u>	50	63 - 66
<u>2a</u>	134	160 - 162
<u>2b</u>	80	149 - 150
<u>4a</u>	173	206 - 210
<u>4b</u>	41	134 - 135
<u>5a</u>	90	139 - 141
<u>5b</u>	95	100 - 103

Zur Bedeutung der Komplexe des Typs IV

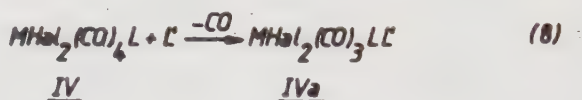
Die Komplexe 1-5 stellen weitere Verbindungen des Typs IV ⁴⁹⁾ dar, die in präparativer Hinsicht besonders geeignet sind, durch CO-Substitution mit Lewis-Basen Komplexe des Typs $MHal_2(CO)_3LL'$ (IVa) mit beliebigen Liganden L' darzustellen. Die Abnahme der Stabilität beim Übergang von den Iodo- zu den Chlorokomplexen kann in präparativer Hinsicht bedeutsam sein.

Der Austausch der Halogenliganden wie bei der Bildung der Komplexe 5a und 5b wurde in ähnlicher Weise auch an Interhalogenverbindungen beobachtet ^{68,73)}. Da die Liganden -H, -CH₃, -SnR₃, -GeR₃ und -HgHal in analogen Komplexen anstelle von Halogenliganden zu finden sind ⁴⁰⁾, könnten diese Gruppen in Austauschreaktionen eventuell übertragen werden.

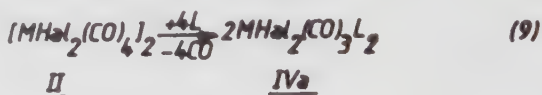
Prinzipiell ist ein Komplex, der bewegliche und substituierbare Liganden besitzt, ein Katalysator für Reaktionen, die auf einem Additions-Dissoziations-Mechanismus oder auf einem Einschiebemechanismus beruhen. Da Metathesereaktionen u.a. mit Hilfe von Komplexen wie $[MHal_2(CO)_4]_2$ und $MHal_2(CO)_3L_2$ ⁵⁹⁾ ablaufen, besitzen die neuen Komplexe des Typs IV vermutlich ähnliche Eigenschaften. Überlegungen dieser Art waren zusammen mit den in der Einleitung erwähnten Gedanken der Anlaß, die Darstellung und die im folgenden beschriebene Reaktivität der Komplexe 1-4 zu untersuchen.

2. Tricarbonylkomplexe des Typs $MHal_2(CO)_3LL'$ (IVa)

Tricarbonylkomplexe des Typs IVa wurden bereits als Folgeprodukte der Komplexe des Typs IV erwähnt, die bei ihrer Zersetzung in blaue Metallhalogenide und die freien Liganden CO und L dissoziieren. Dabei substituiert der freie Ligand L den noch vorhandenen Komplex IV nach Gleichung (8). Sie beschreibt die Folgereaktion der Komplexe IV, die nach den Gleichungen (1), (2) oder (3) entstanden sind. Ebenso beschreibt sie die Darstellung von Komplexen des Typs IVa, die zwei verschiedene Liganden L und L' tragen, wenn L' in gezielter Reaktion als Lewis-Base eingesetzt wird.



Ein großer Teil der bekannten Komplexe des Typs IVa wurde aus Komplexen des Typs II nach Gleichung (9) dargestellt ^{7,8,12,13,36}. Sie tragen in der Regel zwei gleiche, sperrige einzählige Liganden ^{8,30} oder zweizählige Chelatliganden ²⁹.

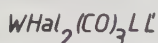


Die Komplexe des Typs IVa dieser Arbeit enthalten als Liganden L (s. Gl. 8) stets die weniger sperrigen Liganden Trimethylphosphan, -arsan und -stiban. Der Ligand L' konnte beliebig ausgewählt werden, und seine Auswahl zur Darstellung verschiedenartiger Komplexe des Typs IVa wird in den folgenden Abschnitten jeweils begründet.

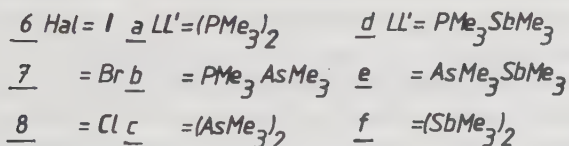
2.1. Variation der Liganden Hal, L und L'

Die Komplexe 1a-1c werden durch die Liganden PMe_3 , $AsMe_3$ und $SbMe_3$ stabilisiert. Da bei der Zersetzung dieser Komplexe neue des Typs IVa

mit zwei gleichen Liganden gebildet wurden, lag es nahe, auch die Komplexe mit zwei verschiedenen Liganden L darzustellen. Es wurde erwartet, daß eine vollständige Serie der Komplexe 6 - 8 den Einfluß der Liganden Hal, L und L' erkennen ließe. Die Eigenschaften der neuen Komplexe konnten mit denen der beschriebenen Triphenylphosphan-, -arsan- und -stibankomplexe (7,12,14,39,46,47,60) verglichen werden.



IVa



Die Wahl der Bedingungen zur Darstellung der Komplexe 6-8 (Gl.8) mußte sich nach der Stabilität der Ausgangskomplexe 1-4 richten. Während die Komplexe 1 als Festsubstanzen lagerfähig waren und bei 20°C mit den genannten Lewis-Basen umgesetzt werden konnten, wurden die Ausgangsverbindungen 2-4 jeweils neu dargestellt und bei ihren tiefen Darstellungstemperaturen substituiert. Die Verwendung von Petrolether als Lösungsmittel ermöglichte eine weitgehend heterogene Reaktionsführung, die sich als geeignet erwies, die Zersetzungsreaktionen der Komplexe 1-4 zurückzudrängen. Da die Stibankomplexe 2 und 3 nicht erhalten wurden, konnten die Bistrimethylstibankomplexe 7f und 8f nicht durch Reaktionen nach Gleichung (8) dargestellt werden, und nach Gleichung (9) waren sie nicht rein synthetisierbar, da ebenfalls die schwer zu entfernenden Dihalogenide $SbMe_3Hal_2$ gebildet wurden. Auch der Komplex 8e fiel bei seiner Darstellung aus 4b und Trimethylstiban im Gemisch mit dem Chlorid $SbMe_3Cl_2$ an. Die genannten verunreinigten Stibankomplexe zersetzten sich im Verlauf weniger Tage. Dasselbe Verhalten wird von dem Triphenylstibankomplex $WCl_2(CO)_3(SbPh_3)_2$ ⁴⁶⁾ beschrieben. Es gelang jedoch, reine Kristalle von 8f, die also stabil sind, durch Aussortieren von der ebenfalls kristallinen Verunreinigung $SbMe_3Cl_2$ zu trennen.

Die Komplexe 6-8 zeigten unterschiedliche thermische Stabilitäten. Die Chlorokomplexe 8 waren weniger stabil als die Bromokomplexe 7, während sich die Iodokomplexe 6 als die stabilsten erwiesen. Diese abgestuften Stabilitäten spiegelten zum einen die unterschiedlichen Schmelzpunkte der Komplexe wider, zum anderen kamen sie in der Bereitwilligkeit der Komplexe zum Ausdruck, in die Dicarbonylkomplexe $MHal_2(CO)_2LL'$ und Kohlenmonoxid zu dissoziieren. Während die Chlorokomplexe 8 und weniger leicht die Bromokomplexe 7 diese Dissoziation in Lösung bei $20^\circ C$ zeigten, gingen die Iodokomplexe 6 nur als Festsubstanzen unter Zersetzungsbedingungen (etwa ab $100^\circ C$ i.Vak.) in die Dicarbonylkomplexe über. Die gleichen Ergebnisse wurden auch bei UV-Bestrahlung von Lösungen der Komplexe 6-8 erhalten. In allen Versuchen konnten die Dicarbonylkomplexe nur im Gemisch mit den Tricarbonylkomplexen und nicht rein erhalten werden. In allen diesen Fällen wurden nur gelbe Komplexe beobachtet. Die beschriebenen Dicarbonylkomplexe, wie $MoBr_2(CO)_2(PPh_3)_2$, sind jedoch monomere, blaue, paramagnetische Verbindungen und besitzen die Struktur eines siebenfach koordinierten Komplexes mit einer freien Koordinationsstelle¹⁴⁾. Sie gehen unter CO-Atmosphäre sofort in die Tricarbonylkomplexe des Typs IVa über. Die analogen Triphenylarsan- und -stibanverbindungen zeigen keine Dissoziation von Kohlenmonoxid zur Bildung der Dicarbonylkomplexe. Der Unterschied ist durch die größere sterische Wechselwirkung des Triphenylphosphan-Liganden als der analogen Arsan- und Stibanliganden mit den CO-Gruppen bedingt⁷⁾.

Die IR-Daten der Komplexe 6-8 in Tabelle 7 stimmen mit denen der beschriebenen Komplexe, wie $Wl_2(CO)_3(PPh_3)_2$ ⁴⁸⁾, überein. Diese Tricarbonylkomplexe sind an ihren charakteristischen drei CO-Valenzschwingungsbanden zu erkennen. Die durch die Dissoziation einer CO-Gruppe entstehenden Dicarbonylkomplexe zeigen zwei CO-Absorptionen im IR-Spektrum. Ihre IR-Daten sind auf Seite 138 angegeben. Abb. 3 gibt die IR-Bandenmuster eines Tri- und eines Dicarbonylkomplexes wieder. Die beobachteten CO-Schwingungsfrequenzen der Tricarbonylkomplexe des Typs IVa zeigen wie die Komplexe des Typs IV eine starke Abhängigkeit von den Halogenliganden und nur eine geringe Beeinflussung durch die Liganden L und L'. Abweichend absorbieren die Chlorokomplexe 8 bei tieferen Wellenzahlen als die Bromokomplexe 7. Übereinstimmend mit den Komplexen des Typs IV besitzen beide Verbindungsreihen höhere Frequenzen der CO-Valenzschwingungen als die Iodokomplexe 6. IR-Spektren, die

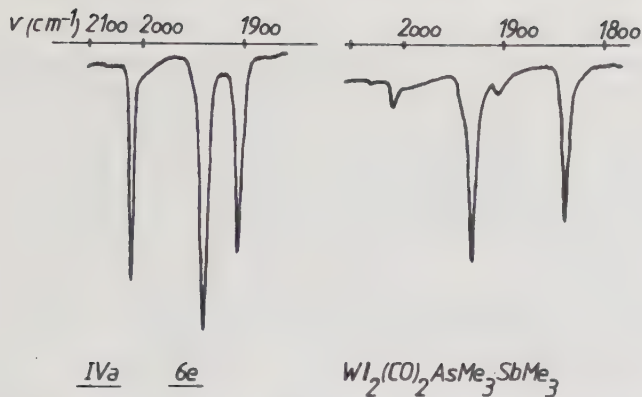


Abb. 3: IR-Spektren der Komplexe 6e Typ IVa und $Wl_2(CO)_2AsMe_3SbMe_3$ (in Cyclohexan) im CO-Valenzschwingungsbereich

Tabelle 7: IR-Daten der Komplexe 6 - 8

(ν und ν_r in cm^{-1})

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12} $\nu(CO)$	$CHCl_3$
<u>6a</u>	2017 st 1945 st 1908 st	2023 sst 1942 sst 1910 m
<u>6b</u>	2022 st 1943 sst 1903 m	2020 sst 1941 st 1907 m
<u>6c</u>	2010 st 1942 sst 1906 m	2015 sst 1944 sst 1912 m
<u>6d</u>	2014 st 1939 sst 1904 m	2015 sst 1937 st 1905 m
<u>6e</u>	2014 st 1939 sst 1904 m	2016 sst 1938 st 1907 m
<u>6f</u>	2013 st 1938 sst 1904 m	2014 sst 1935 sst 1906 m
<u>7a</u>	2029 st 1941 sst 1904 st	2025 st 1949 sst 1907 m
<u>7b</u>	2028 st 1944 sst 1901 st	2024 st 1941 sst 1906 m
<u>7c</u>	2017 st 1943 sst 1905 st	2022 st 1941 sst 1907 m
<u>7d</u>	2018 st 1939 sst 1902 st	2019 st 1937 sst 1905 m
<u>7e</u>	2018 st 1938 sst 1904 st	2019 st 1937 sst 1905 m
<u>7f</u>	2018 st 1936 sst 1903 st	2017 st 1935 sst 1905 m
<u>8a</u>	2022 m 1938 st 1900 m	2024 st 1937 sst 1904 m
<u>8b</u>	2022 m 1937 st 1899 m	2022 st 1937 sst 1903 m
<u>8c</u>	2016 m 1940 st 1902 m	2019 st 1942 sst 1906 m
<u>8d</u>	2018 m 1935 st 1898 m	2018 st 1943 sst 1903 m
<u>8e</u>	--	2024 st 1937 sst 1909 m
<u>8f</u>	2015 m 1933 st 1900 m	2016 st 1932 st 1903 m

Tabelle 7: Fortsetzung

Komplex	in KBr				ν_r (E Me_3)		
	ν (CO)						
<u>6a</u>	2014 st	1936 m	1929 m	1906 st	1892 st	952 m	
<u>6b</u>	2015 st	1935 st	1930 st	1906 st	1894 m	954 m	906 m
<u>6c</u>	2012 st	1938 m	1913 Sch	1905 st		897 m	
<u>6d</u>	2019 Sch	2013 st	1955 m	1952 Sch	1928 m	949 m	843 m
	1889 Sch	1883 st					
<u>6e</u>	2018 Sch	2015 st	1957 m	1929 m		899 m	838 m
	1886 Sch	1888 st	1883 Sch				
<u>6f</u>	2007 sst	1943 st	1935 Sch	1918 m		831 m	
	1902 m	1891 st					
<u>7a</u>	2016 sst	1928 sst	1890 sst			948 st	
<u>7b</u>	2019 st	1945 sst	1934 sst	1925 Sch		957 m	905 m
	1890 st						
<u>7c</u>	2014 sst	1943 sst	1931 sst	1919 Sch		900 m	
	1890 sst						
<u>7d</u>	2012 sst	1945 st	1919 st	1890 sst		953 m	845 m b
<u>7e</u>	2012 sst	2020 Sch	1946 sst	1919 st		902 m	836 m
	1890 sst						
<u>7f</u>	2008 sst	1943 st	1917 st	1887 sst			832 m
<u>8a</u>	2018 st	1929 sst	1892 m			951 m	
<u>8b</u>	2022 Sch	2018 st	1934 sst b	1887 st		954 m	903 m
<u>8c</u>	2016 sst	1941 st	1932 st	1919 Sch		898 m	
	1889 sst						
<u>8d</u>	2007 st	1933 sst	1884 sst			952 m	836 m b
<u>8e</u>		--				--	
<u>8f</u>	2008 st	1939 m	1913 m	1884 st			861 m

von KBr-Preßlingen der Komplexe 6-8 angefertigt wurden, zeigen in der Regel Aufspaltungen der drei erwarteten Banden, die wiederum dem Einfluß der KBr-Matrix zugeschrieben werden (s. Kap.1). Die Aufspaltungen bedingen Bandenmuster, die für diese Komplexe und ihre verschiedenen Ligandenkombinationen charakteristisch sind. Die Chlorokomplexe 8 zeigen eine geringe Zahl an Aufspaltungen, die Iodokomplexe 6 eine größere. Die E Me_3 -Gruppierungen können an den ν_r -Schwingungsfrequenzen im Bereich 830-960 cm^{-1} identifiziert werden. Mit größerer Masse der Atome E finden sich die Absorptionsbanden dieser Schwingungen bei kleineren Wellenzahlen.

Auch die ^1H -NMR-Daten der Komplexe 6-8 in Tabelle 8 lassen die in den Komplexen enthaltenen EMe_3 -Gruppen deutlich erkennen. Der PMe_3 -Ligand ist im NMR-Spektrum an einem Dublett erkennbar, das bei tieferem Feld erscheint als die Singulets des AsMe_3 - und SbMe_3 -Liganden. Der Anisotropieeffekt der Halogen-Wolfram-Bindung bedingt die Tieffeldverschiebung der chemischen Verschiebungen der Iodokomplexe 6 um 0,3 ppm und der Bromokomplexe 7 um 0,1 ppm gegenüber denen der Chlorokomplexe 8.

Tabelle 8: ^1H -NMR-Daten der Komplexe 6-8
(δ in ppm, J in Hz, int. TMS, Signalformen: S Singulett, D Dublett, PT Pseudotriplett)

Komplex	Lösungsmittel : C ₆ H ₆				CHCl ₃			
	$\delta(\text{PMe}_3)$	J	$\delta(\text{AsMe}_3)$	$\delta(\text{SbMe}_3)$	$\delta(\text{PMe}_3)$	J	$\delta(\text{AsMe}_3)$	$\delta(\text{SbMe}_3)$
<u>6a</u>	1,54 PT	8,6			1,99 PT	8,8		
<u>6b</u>	1,59 D	10,3	1,43 S		2,00 D	9,8	1,87 S	
<u>6c</u>			1,42 S				1,86 S	
<u>6d</u>	1,56 D	9,7		1,16 S	2,02 D	9,8		1,57 S
<u>6e</u>			1,44 S	1,17 S			1,87 S	1,57 S
<u>6f</u>				1,14 S				1,57 S
<u>7a</u>	1,33 PT	9,0			1,81 PT	9,0		
<u>7b</u>	1,34 D	10,0	1,23 S		1,84 D	10,0	1,73 S	
<u>7c</u>			1,27 S				1,67 S	
<u>7d</u>	1,38 D	9,8		1,03 S	1,84 D	10,0		1,39 S
<u>7e</u>			1,26 S	1,02 S			1,70 S	1,45 S
<u>7f</u>				1,02 S				1,44 S
<u>8a</u>	1,24 PT	8,6			1,69 PT	8,6		
<u>8b</u>	1,27 D	9,4	1,19 S		1,75 D	10,5	1,65 S	
<u>8c</u>			1,19 S				1,63 S	
<u>8d</u>	1,28 D	9,8		0,99 S	1,66 D	9,8		1,37 S
<u>8e</u>			1,17 S	0,93 S			1,60 S	1,39 S
<u>8f</u>				0,92 S				1,37 S

Die ^1H -NMR-Spektren lassen wie die IR-Spektren keine Isomere erkennen, obwohl die EMe_3 -Liganden der Komplexe verschiedene Stellungen in Bezug auf die Halogenatome besetzen sollten, und so für jeden dieser Liganden mehr als ein NMR-Signal erscheinen sollte.

Die Komplexe 6-8 besitzen Schmelzpunkte, s. Tabelle 9, die bei wesentlich höheren Temperaturen beobachtet werden als die der Komplexe des Typs IV. Auch sie zeigen dabei (s. Kap.1) schon bei tieferen Temperaturen eine Farbvertiefung, die als beginnende Zersetzung gedeutet werden kann. Es besteht die Möglichkeit, daß dabei die Umwandlung in die Dicarbonylkomplexe eintritt, die bei höheren Temperaturen schmelzen als die entsprechenden Komplexe des Typs IVa. Diese Anschauung wird z.B. durch das beschriebene Verhalten des Komplexes $\text{MoBr}_2(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2$ unterstützt, der sich, ohne zu schmelzen, unterhalb von 100°C in den Dicarbonylkomplex $\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PET}_3)_2$ umwandelt, der bei höherer Temperatur, etwa 120°C , unter Zersetzung schmilzt ⁸⁾.

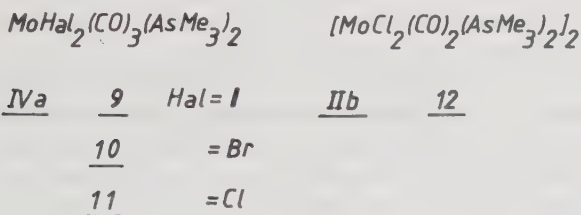
Tabelle 9: Schmelzpunkte und Zersetzungsverhalten der Komplexe 6-8
(Temperaturangaben in $^\circ\text{C}$, Schmp. u. Zers.)

Komplex	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt	Komplex	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt
<u>6a</u>	100	209-212	<u>7d</u>	105	130-135
<u>6b</u>	124	203-205	<u>7e</u>	95	148-150
<u>6c</u>	130	200-203	<u>7f</u>	90	107-114
<u>6d</u>	141	184-185	<u>8a</u>	80	113-116
<u>6e</u>	--	170-171	<u>8b</u>	105	147-148
<u>6f</u>	180	191-192	<u>8c</u>	128	160-163
<u>7a</u>	80	141-146	<u>8d</u>	95	126-128
<u>7b</u>	115	168-174	<u>8e</u> ^{a)}	20	138-139
<u>7c</u>	120	177-178	<u>8f</u>	20	105-110

a) vgl.S.23

2.2. Umsetzungen von Dihalogeniden LHal₂ mit den Hexacarbonylmetallkomplexen M(CO)₆

Versuche, die Komplexe des Typs IV in UV-Bestrahlungsreaktionen nach Gleichung (3) zu erhalten (s.Kap.1), ergaben hauptsächlich Komplexe des Typs II und IVa. Daneben wurde unverbrauchtes Metallhexacarbonyl zurückerhalten. Als Darstellungsmethode für die Komplexe des Typs IVa waren diese Bestrahlungsreaktionen insbesondere mit den Verbindungen AsMe₃Hal₂ erfolgreich. Dabei wurden die im vorigen Abschnitt beschriebenen Komplexe 6c, 7c und 8c erhalten und mit Molybdänhexacarbonyl die Komplexe 9 - 12.

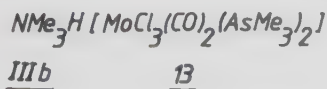


Der Chlorokomplex 11 erwies sich als die-labilste der Molybdänverbindungen, und er war auch labiler als der analoge Wolframkomplex 8c. Er dissoziierte leicht in Kohlenmonoxid und den Dicarbonylkomplex, der zu dem Komplex 12 des Typs IIb dimerisierte. Versuche, bei denen die Phosphanhalogenide PMe₃Hal₂ eingesetzt wurden, ergaben keine siebenfach koordinierten Metallkomplexe. Die Umsetzungen von W(CO)₆ mit den Stibanhalogenen SbMe₃Hal₂ konnten im Falle des Iodids zur Darstellung der Verbindung 6f verwendet werden, im Falle des Bromids und des Chlorids wurden die entsprechenden Komplexe 7f und 8f nur in unwesentlichen Mengen gebildet. In Übereinstimmung damit waren 7f und 8f Komplexe, die sich langsam unter Bildung von SbMe₃Hal₂ zersetzten. Zur Darstellung der ebenfalls anfallenden Komplexe des Typs II waren diese Bestrahlungsreaktionen weniger geeignet, da die beschriebenen Umsetzungen der freien Halogene mit Metallhexacarbonylen^{46-48,39,60} bessere Ausbeuten an II ergeben. Die beschriebene Umsetzung von Mo(CO)₆ mit Iod unter UV-Bestrahlung liefert jedoch praktisch keine Ausbeute an [MoI₂(CO)₄]₂^{36,48}, da sich die Molybdänkomplexe hauptsächlich zersetzen. In den oben genannten Bestrahlungsreaktionen von Mo(CO)₆ und

bedingt, daß sich der Reaktionspartner LHal_2 unter Bildung farbloser Niederschläge zersetzte, zum anderen dadurch, daß die Reaktion abgebrochen wurde, sobald keine CO-Gasentwicklung mehr beobachtet wurde, und die Reaktion zu diesem Zeitpunkt noch unvollständig war. Um das Metallhexacarbonyl vollständiger zu Komplexen des Typs IVa umzusetzen, war es günstig, einen Überschuß an LHal_2 einzusetzen. Außerdem konnten die Ausbeuten an Komplexen des Typs IVa durch Umsetzen der Zweikernkomplexe des Typs II mit den entsprechenden Lewis-Basen L nach der Bestrahlungsreaktion erhöht werden.

Der Zweikernkomplex 12 reagierte mit Kohlenmonoxid unter Spaltung der Chlorobrücken zu dem monomeren Komplex 11. Er war außerdem in der Lage, vermutlich unter Abdissoziation weiterer CO-Liganden, in eine polymere Form überzugehen, die sich in CO-gesättigten Lösungen nicht mehr löste. Bei den Umsetzungen von Mo(CO)_6 und AsMe_3Cl_2 entstanden 11, 12 und diese polymere Form nebeneinander. Der Tricarbonylkomplex 11 wurde aus CO-gesättigter Lösung rein erhalten. 12 konnte nur verunreinigt mit einer der beiden anderen Verbindungen erhalten werden. Bei dieser Reaktion wurde mehr Mo(CO)_6 zurückerhalten als bei den anderen Umsetzungen dieser Art. Außerdem konnte kein $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_4]_2$ isoliert werden. Das Halogenid AsMe_3Cl_2 wurde offensichtlich in Nebenreaktionen mit den Chloromolybdänkomplexen, wahrscheinlich mit denen der Typen II und IV, zusätzlich verbraucht. Die bei der Bildung von 11 stöchiometrisch verbleibenden Chloratome waren im polymeren Reaktionsrückstand enthalten. Auf seine nähere Untersuchung wurde verzichtet.

Versuche, die Chlorobrücken des Komplexes 12 mit Trimethylphosphan zu spalten, gelangen, jedoch wurden auch AsMe_3 -Liganden substituiert und so Komplexgemische erhalten. Mit einem Überschuß an Trimethylphosphan entstand der Komplex $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ des Typs IVb (s. Kap. 3). Um ein weiteres Derivat von 12 zu erhalten, wurde dieses mit Trimethylammoniumchlorid umgesetzt. Während dieser Reaktion konnte keine CO-Gasentwicklung beobachtet werden, wie es einer Spaltung der Chlorobrücken entsprach. Es entstand der Komplex 13 des Typs IIIb.



Die IR- und ^1H -NMR-Daten der Komplexe 9-13 sind in den Tabellen 10 und 11 aufgeführt. Die CO-Schwingungsfrequenzen der Molybdänkomplexe 9-11 sind im Vergleich zu denen der Wolframkomplexe 6c, 7c und 8c zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die IR-Daten der Komplexe 12 und 13 unterscheiden sich nur gering voneinander. Beide Komplexe **besitzen** im Absorptionsbereich der energiereichsten Schwingung der Tricarbonylkomplexe bei 2020 cm^{-1} schwache oder sehr schwache Banden. Die Komplexe 9-11 zeigen in Spektren ihrer KBr-Preßlinge wiederum Bandenaufspaltungen im Vergleich zu den Spektren ihrer Lösungen. Solche Aufspaltungen wurden auch bei den Komplexen 1-8 beobachtet. Die δ_{r} -Schwingungsfrequenzen der AsMe_3 -Gruppierungen konnten an Spektren der Festsubstanzen ebenfalls vermessen werden (s. Kap.1 und 2.1.).

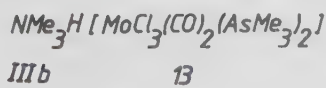
Die chemischen Verschiebungen der AsMe_3 -Liganden der Molybdänkomplexe 9-13 unterscheiden sich kaum von denen der Komplexe 6-8. Die Trimethylammonium-Gruppierung zeigt eine Lösungsmittel-Abhängigkeit ihrer chemischen Verschiebung. Die δ -Werte von Messungen an Benzol- und Chloroformlösungen unterscheiden sich um 1 ppm. Da die NMR-Daten der Komplexe 12 und 13 nur wenig unterschiedlich sind, ebenso wie die IR-Daten, wird deutlich, daß der Einfluß dreier Chlorliganden in 13 dem von einem Chlorliganden und zwei Chlorbrücken in 12 gleichzusetzen ist. Ein Einfluß der negativen Ladung von Komplex 13 ist anhand der spektroskopischen Daten nicht erkennbar. Natürlich besitzen die beiden Komplexe unterschiedliche Löslichkeiten. Auch ihr Zersetzungsverhalten ist deutlich verschieden.

In Tabelle 12 sind die Schmelzpunkte und das Zersetzungsverhalten der Komplexe 9-13 angegeben. Die Komplexe 9-12 schmelzen bei tieferen Temperaturen als die vergleichbaren Verbindungen 6c, 7c, 8c und 4. Der ionische Komplex 13 besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt ab 140°C allmählich und ist so deutlich von 12 unterschieden.

bedingt, daß sich der Reaktionspartner LHal_2 unter Bildung farbloser Niederschläge zersetzte, zum anderen dadurch, daß die Reaktion abgebrochen wurde, sobald keine CO-Gasentwicklung mehr beobachtet wurde, und die Reaktion zu diesem Zeitpunkt noch unvollständig war. Um das Metallhexacarbonyl vollständiger zu Komplexen des Typs IVa umzusetzen, war es günstig, einen Überschuß an LHal_2 einzusetzen. Außerdem konnten die Ausbeuten an Komplexen des Typs IVa durch Umsetzen der Zweikernkomplexe des Typs II mit den entsprechenden Lewis-Basen L nach der Bestrahlungsreaktion erhöht werden.

Der Zweikernkomplex 12 reagierte mit Kohlenmonoxid unter Spaltung der Chlorobrücken zu dem monomeren Komplex 11. Er war außerdem in der Lage, vermutlich unter Abdissoziation weiterer CO-Liganden, in eine polymere Form überzugehen, die sich in CO-gesättigten Lösungen nicht mehr löste. Bei den Umsetzungen von Mo(CO)_6 und AsMe_3Cl_2 entstanden 11, 12 und diese polymere Form nebeneinander. Der Tri-carbonylkomplex 11 wurde aus CO-gesättigter Lösung rein erhalten. 12 konnte nur verunreinigt mit einer der beiden anderen Verbindungen erhalten werden. Bei dieser Reaktion wurde mehr Mo(CO)_6 zurückerhalten als bei den anderen Umsetzungen dieser Art. Außerdem konnte kein $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_4]_2$ isoliert werden. Das Halogenid AsMe_3Cl_2 wurde offensichtlich in Nebenreaktionen mit den Chloromolybdänkomplexen, wahrscheinlich mit denen der Typen II und IV, zusätzlich verbraucht. Die bei der Bildung von 11 stöchiometrisch verbleibenden Chloratome waren im polymeren Reaktionsrückstand enthalten. Auf seine nähere Untersuchung wurde verzichtet.

Versuche, die Chlorobrücken des Komplexes 12 mit Trimethylphosphan zu spalten, gelangen, jedoch wurden auch AsMe_3 -Liganden substituiert und so Komplexgemische erhalten. Mit einem Überschuß an Trimethylphosphan entstand der Komplex $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ des Typs IVb (s.Kap.3). Um ein weiteres Derivat von 12 zu erhalten, wurde dieses mit Trimethylammoniumchlorid umgesetzt. Während dieser Reaktion konnte keine CO-Gasentwicklung beobachtet werden, wie es einer Spaltung der Chlorobrücken entsprach. Es entstand der Komplex 13 des Typs IIIb.



Die IR- und ^1H -NMR-Daten der Komplexe 9-13 sind in den Tabellen 10 und 11 aufgeführt. Die CO-Schwingungsfrequenzen der Molybdänkomplexe 9-11 sind im Vergleich zu denen der Wolframkomplexe 6c, 7c und 8c zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die IR-Daten der Komplexe 12 und 13 unterscheiden sich nur gering voneinander. Beide Komplexe **besitzen** im Absorptionsbereich der energiereichsten Schwingung der Tricarbonylkomplexe bei 2020 cm^{-1} schwache oder sehr schwache Banden. Die Komplexe 9-11 zeigen in Spektren ihrer KBr-Preßlinge wiederum Bandenaufspaltungen im Vergleich zu den Spektren ihrer Lösungen. Solche Aufspaltungen wurden auch bei den Komplexen 1-8 beobachtet. Die ν_{C} -Schwingungsfrequenzen der AsMe_3 -Gruppierungen konnten an Spektren der Festsubstanzen ebenfalls vermessen werden (s. Kap.1 und 2.1.).

Die chemischen Verschiebungen der AsMe_3 -Liganden der Molybdänkomplexe 9-13 unterscheiden sich kaum von denen der Komplexe 6-8. Die Trimethylammonium-Gruppierung zeigt eine Lösungsmittel-Abhängigkeit ihrer chemischen Verschiebung. Die δ -Werte von Messungen an Benzol- und Chloroformlösungen unterscheiden sich um 1 ppm. Da die NMR-Daten der Komplexe 12 und 13 nur wenig unterschiedlich sind, ebenso wie die IR-Daten, wird deutlich, daß der Einfluß dreier Chlorliganden in 13 dem von einem Chlorliganden und zwei Chlorbrücken in 12 gleichzusetzen ist. Ein Einfluß der negativen Ladung von Komplex 13 ist anhand der spektroskopischen Daten nicht erkennbar. Natürlich besitzen die beiden Komplexe unterschiedliche Löslichkeiten. Auch ihr Zersetzungsverhalten ist deutlich verschieden.

In Tabelle 12 sind die Schmelzpunkte und das Zersetzungsverhalten der Komplexe 9-13 angegeben. Die Komplexe 9-12 schmelzen bei tieferen Temperaturen als die vergleichbaren Verbindungen 6c, 7c, 8c und 4. Der ionische Komplex 13 besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt ab 140°C allmählich und ist so deutlich von 12 unterschieden.

Tabelle 10: IR-Daten der Komplexe 9-13
(ν und ν_r in cm^{-1})

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12}	CHCl_3
	$\nu(\text{CO})$	
<u>9</u>	2017st 1960 sst 1918 st	2022 sst 1960 st 1925 m
<u>10</u>	2027st 1957 sst 1912 st	2026 st 1963 st 1925 m
<u>11</u>	2030st 1947 sst 1912 st	2030 st 1959 sst 1921 m
<u>12</u>	1940 st 1845 m	2023 s 1944 sst 1845 st
<u>13</u>	2023ss 1940 m 1844 m	2022 ss 1942 m b 1825 m b

Komplex	in KBr	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu_r(\text{AsMe}_3)$
<u>9</u>	2028 sst 1975 st 1951 st 1898 sst	897 s b
<u>10</u>	2027 sst 1964 st 1938 m 1903 sst	896 s b
<u>11</u>	2028 st 1964 st 1938 m 1900 sst	899 s b
<u>12</u>	2024 s 1925 sst 1837 st	895 m b
<u>13</u>	1925 st 1806 m b	896 s b

Tabelle 11: ^1H -NMR-Daten der Komplexe 9-13
(δ in ppm, int. TMS)

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_6	CHCl_3	
	$\delta(\text{AsMe}_3)$	$\delta(\text{NMe}_3\text{H}^+)$	$\delta(\text{AsMe}_3)$ $\delta(\text{NMe}_3\text{H}^+)$
<u>9</u>	1,40 S		1,84 S
<u>10</u>	1,27 S		1,67 S
<u>11</u>	1,20 S		1,58 S
<u>12</u>	1,24 S		1,44 S
<u>13</u>	1,36 S	2,14 Mu	1,46 S 3,11 Mu

Tabelle 12: Schmelzpunkte und Zersetzungsverhalten der Komplexe 9-13
(Schmp. u. Zers., Temperaturangaben in $^\circ\text{C}$)

Komplex	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt	Komplex	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt
<u>9</u>	120	147-148	<u>12</u>	105	128-130
<u>10</u>	118	128-130	<u>13</u>	140	--
<u>11</u>	87	102-104			

2.3. Komplexe $MHal_2(CO)_3LL'$ mit tertiären und sekundären Arsanliganden

Ein Weg, Mehrkernkomplexe stufenweise aufzubauen, ist die Verknüpfung zweier Komplexe durch die Reaktion an einem funktionellen Liganden ⁵²⁾. Siebenfach koordinierte Wolfram- oder Molybdänkomplexe mit solchen Liganden sind bisher noch nicht beschrieben worden. Die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen des Typs IV boten sich zu Reaktionen mit funktionellen Lewis-basischen Liganden an, und die dadurch erhältlichen Komplexe des Typs IVa erschienen geeignet zu sein, Zweikernkomplexe aufzubauen. Zur Darstellung der neuen Komplexe des Typs $WI_2(CO)_3(EMe_3)L'$ (Gl.8) wurden, aufgrund früherer Versuche ⁵³⁾ mit Dimethylarsan, als Liganden L' die folgenden Arsanliganden ausgewählt: $AsMe_2H$, As_2Me_4 , $AsMe_2Cl$, $AsMe_2I$ und AsI_3 .

Bei den Versuchen zur Synthese solcher Komplexe des Typs IVa aus den Verbindungen 1a - 1c schieden die Arsanliganden, die Halogensubstituenten enthielten, aus, da mit ihnen ölige, zersetzliche Komplexe des Typs IVa gebildet wurden. Mit Dimethyliodarsan und $[WI_2(CO)_4]_2$ (Gl.9) konnte der Komplex 14 erhalten werden, der auch bei verschiedenen Versuchen zur Darstellung von Komplexen des Typs IV, wie 1f, entstanden war (s.Kap.1). Mit 14 wurden jedoch keine weiteren Reaktionen durchgeführt.



IVa 14

Durch Reaktionen der Komplexe 1a-1c (Gl.8) sowie $[WI_2(CO)_4]_2$ (Gl.9) mit Dimethylarsan konnten die Komplexe 15a - 15c sowie 15d dargestellt werden.

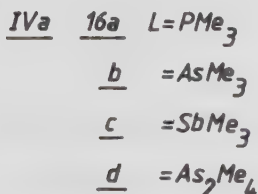
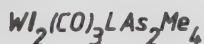


<u>IVa</u>	<u>15a</u>	$L = PMe_3$
	<u>b</u>	$= AsMe_3$
	<u>c</u>	$= SbMe_3$
	<u>d</u>	$= AsMe_2H$

Die erhaltenen Verbindungen 15a und 15b konnten zu weiteren Reaktionen eingesetzt werden. 15c und 15d wurden in der Regel ölig erhalten, und ihre Reinigung gelang nicht immer. Sie spalteten unter Zersetzung Dimethylarsan ab. Der Komplex 15d bildete bei Erhitzen in Lösung als identifizierbares Zersetzungsprodukt den Komplex 14, während 15a - 15c eine solche Iodierungsreaktion nicht zeigten.

Von den Komplexen $M(CO)_5AsMe_2H$ verschiedener Metalle M ist bekannt, daß sie thermisch oder in Gegenwart von Sauerstoff zu zweikernigen Tetramethyldiarsankomplexen verknüpft werden können⁵³). Die Verbindungen 15a und 15b zeigten unter solchen Bedingungen jedoch Zersetzung. Die Zugabe von Triethylamin sollte die Abspaltung von HI und die Reaktion der verbleibenden Fragmente bewirken - es wurde dadurch kein definierbares Produkt erhalten. Das Amin bewirkte als starker Donor nur die Zersetzung der labilen Komplexe. Die Arsen-Wasserstoff-Bindung war gegenüber diesen Einwirkungen offensichtlich stabil. Die Umsetzung von 15a und b mit dem metallorganischen Hydrid $CpW(CO)_3H$ sollte Wasserstoffabspaltung zur Bildung eines Zweikernkomplexes zur Folge haben, aber auch bei 60°C reagierten die Reaktionspartner nicht miteinander, sondern zersetzten sich nur.

Um die gewünschten Zweikernkomplexe möglicherweise auf anderem Wege darzustellen, wurden aus den Komplexen 1a-c mit Tetramethyldiarsan (Gl.8) die Verbindungen 16a - 16c synthetisiert. Die Reaktion von $[W_2(CO)_4]_2$ mit As_2Me_4 (Gl.9) machte auch den Komplex 16d zugänglich.



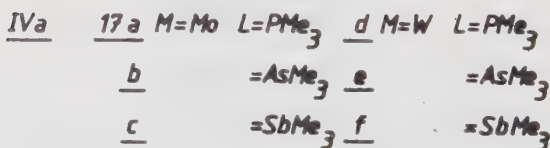
Durch das freie Elektronenpaar am Diarsanliganden sollten die Komplexe 16 mit reaktiven Metallcarbonylen unter CO-Substitution reagieren können. Als solche boten sich die Komplexe 1 an. Die Umsetzung von 1a mit 16b ergab ein Gemisch von unverbrauchtem 1a mit den Komplexen 16a und b.

Dabei wurde in geringem Maße Zersetzung beobachtet. Der Versuch zeigt, daß der funktionelle Ligand an Komplex 1a in der gewünschten Weise Kohlenmonoxid substituiert, der gebildete Zweikernkomplex dann aber unter Spaltung der As_2Me_4 -Metall-Bindung zerfallen kann.

Die Diarsankomplexe 16a und b wurden weiter mit den Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) umgesetzt, um Zweikernkomplexe zu erhalten, die nur einen labilen siebenfach koordinierten Komplexteil besitzen sollten. Dabei entstanden die Diarsankomplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4$ ⁷⁵⁾. Es ist deshalb anzunehmen, daß die gewünschten Zweikernkomplexe als Zwischenprodukte gebildet wurden. Um diese Ergebnisse zu überprüfen, wurde der Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4$ mit 1a umgesetzt. Dabei trat keine Reaktion ein.

Tetramethyldiarsan war offensichtlich aufgrund seiner Labilität als Ligand in siebenfach koordinierten Komplexen nicht zur Synthese zweikerniger Verbindungen verwendbar. Es ist möglich, daß Tetramethyldiphosphan mit der größeren Bindungsstärke der Phosphor-Wolfram-Bindung und der größeren Basizität als funktioneller Ligand besser geeignet ist als Tetramethyldiarsan. Versuche in diesem Sinne wurden nicht unternommen.

Durch die Reaktionen der metallorganischen Arsenide $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ^{76,77)}, die Lewis-Basen sind, mit den Komplexen 1a-1c (Gl.8) sollten wiederum Zweikernkomplexe entstehen. Während die Umsetzungen von $\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2$ mit 1 keine stabilen Komplexe ergaben, wurden durch die entsprechenden Reaktionen mit den Molybdän- und Wolframkomplexen die Zweikernkomplexe 17a - 17f zugänglich.



Zur Darstellung von 17c war es unerläßlich, sehr reine Ausgangsverbindungen, nämlich die Komplexe 1c und $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2$, einzusetzen, da nachfolgende Reinigungsversuche zumeist mißlangen. Die Komplexe 17 waren im festen Zustand stabil und zeigten keine besondere Oxidationsempfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff. In Lösung zersetzten sich insbesondere die Molybdänkomplexe 17a-17c unter Bildung von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{I}$ (78). Die Existenz der Komplexe 17 beweist, daß siebenfach koordinierte Komplexe, die einzählige Liganden tragen, als Teil eines Zweikernkomplexes stabil sind. Die bisher bekannten Komplexe dieses Typs trugen stets zweizählige Brückenliganden wie dppe in dem Wolframkomplex $[\text{WI}_2(\text{CO})_2\text{dppe}]_2\text{dppe}$ (36). In den Komplexen 17 sind dagegen die Metallatome durch nur ein weiteres Brückenatom verknüpft. Um eine dadurch möglich gewordene Metall-Metall-Bindung zu erhalten (79), wurden die Komplexe 17 in Lösungen mit UV-Licht bestrahlt, was allerdings zu Zersetzung und nicht zu den erhofften Komplexen führte. Als Zersetzungsprodukte traten wiederum die Halogenide $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{I}$ (78) auf.

Die spektroskopischen Daten der Komplexe 14-17 sind in den Tabellen 13 und 14 aufgeführt. Die ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 15 und 16 für die EMe_3 -Liganden stimmen mit den Vergleichswerten der Komplexe 6 überein. Die Signale der Methylsubstituenten der AsMe_2H -Liganden in den Komplexen 15 treten als Dublett in Erscheinung, das erwartete Septett des Wasserstoffs substituenten war hingegen nicht zu beobachten. Die nicht äquivalenten Methylsubstituenten der As_2Me_4 -W-Gruppierungen zeigen zwei Signale mit 0,65 ppm Abstand, wovon das bei höherem Feld den Methylsubstituenten am tertiären und das bei tieferem Feld den am quartären Arsenatom zugeordnet wird. Die Methylsignale der AsMe_2I -Liganden im Komplex 14 erscheinen um 1 ppm bei tieferem Feld als die Signale von 6c, was durch den Einfluß des Iodsubstituenten bedingt ist. Die chemischen Verschiebungen der EMe_3 -Liganden der Komplexe 17 stimmen mit denen der Komplexe 6 nur bei Messungen in Chloroform überein. Bei Messungen in Benzol erscheinen die entsprechenden Signale der Komplexe 17 tieffeldverschoben gegenüber denen von 6. Die Dimethylarsenido-Brücken der Komplexe 17 zeigen jedoch lösungsmittelunabhängig eine chemische Verschiebung bei 2,1-2,3 ppm, einem sehr kleinen Bereich, wobei die Signale bei Messungen in Chloroform verbreitert sind. Die Cyclo-

Tabelle 13: ^1H -NMR-Daten der Komplexe 14 - 17
(δ in ppm, J in Hz, int. TMS)

Komplex	Lösungsmittel : C_6H_6				
	δ (CMe_3)	J	δ (L')	J	δ (Cp)
14			2,41 S		
15a	1,56 D	10,2	1,32 D	5,4	
15b	1,41 S		1,31 D	5,2	
15c	1,14 S		1,32 D	5,2	
15d			1,28 D	5,2	
16a	1,53 D	10,6	0,92 S	1,55 S	
16b	1,43 S		0,97 S	1,62 S	
16c	1,16 S		0,96 S	1,63 S	
16d			0,99 S	1,63 S	
17a	1,72 D	9,6	2,12 S		5,00 S
17b	1,59 S		2,13 S		5,05 S
17c	1,13 S		2,09 S		5,02 S
17d	1,77 D	9,6	2,26 S		5,08 S
17e	1,60 S		2,23 S		5,07 S
17f	1,29 S		2,21 S		5,06 S
Komplex	Lösungsmittel : CHCl_3				
	δ (CMe_3)	J	δ (L')	J	δ (Cp)
14					
15a	2,06 D	9,8	1,84 D	5,6	
15b	1,91 S		1,85 D	5,6	
15c	1,61 S		1,86 D	5,2	
15d			1,83 D	5,6	
			1,88 D	5,8	
16a	2,03 D	9,6	1,37 S	1,91 S	
16b	1,87 S		1,36 S	1,91 S	
16c	1,57 S		1,37 S	1,93 S	
16d			1,37 S	1,99 S	
17a	2,04 D	9,8	2,20 S		5,84 S
17b	1,87 S		2,22 S		5,84 S
17c	1,54 S		2,23 S		5,83 S
17d	2,06 S	9,8	2,29 S		5,97 S
17e	1,87 S		2,29 S		5,96 S
17f	1,56 S		2,30 S		5,94 S

pentadienyl-Liganden der Komplexe 17 besitzen chemische Verschiebungen, die tieffeldverschoben gegenüber denen der metallorganischen Arsenide sind. 15d zeigt als einziger Komplex zwei verschiedene Signale für seine AsMe_2H -Liganden, während z.B. der Komplex 16d keinen Unterschied seiner beiden As_2Me_4 -Liganden im ^1H -NMR-Spektrum aufweist.

Die IR-Daten der Komplexe 14-16 sind in Übereinstimmung mit den vergleichbaren Daten der Arsan-Komplexe 6. Die Spektren, die von KBr-Preßlingen der Komplexe 14-16 angefertigt wurden, lassen auch die ν_{AsH} , $\nu_{\text{r-AsMe}_2\text{H}}$, $\nu_{\text{r-As}_2\text{Me}_4}$ - und $\nu_{\text{r-AsMe}_2\text{I}}$ -Schwingungen erkennen^{53,71}, deren Wellenzahlen in Tabelle 14 aufgeführt sind. Die Komplexe 17 besitzen in dem Wellenzahlenbereich der vorstehend genannten ν_{r} -Schwingungen ebenfalls Absorptionsbanden, die für die rocking-Schwingungen der Methylsubstituenten der Arsenidobrücken gehalten werden. Außerdem sind die $\nu_{\text{r-EMe}_3}$ -Schwingungen der Komplexe 15-17 angegeben.

Die $\text{WAl}_2(\text{CO})_3$ -Gruppierungen der Zweikernkomplexe 17 können in den IR-Spektren neben den $\text{CpM}(\text{CO})_3$ -Gruppierungen erkannt werden. Ihnen werden Absorptionen bei etwa 2010, 1940 und 1895 cm^{-1} , in Cyclohexan, zugeordnet. Die CO-Bande bei 1940 cm^{-1} ist dabei von einer Absorptionsbande der $\text{CpM}(\text{CO})_3$ -Gruppierung überlagert. Nach dieser Zuordnung werden die Schwingungsfrequenzen der siebenfach koordinierten Komplexe bei tieferen Wellenzahlen gemessen als die der Komplexe 6. Die $\text{CpM}(\text{CO})_3$ -Gruppierungen absorbieren im IR-Bereich bei etwa 20 cm^{-1} höheren Wellenzahlen als die CO-Liganden der unkoordinierten metallorganischen Arsenide. Die drei erwarteten Schwingungsbanden sind jeweils aufgespalten. Es ist möglich, daß dies durch Isomere bedingt ist, die aufgrund unterschiedlicher Stellungen der Cp-Liganden gegenüber den siebenfach koordinierten Komplexeilen existieren können.

Die Schmelzpunkte der Komplexe 14-17 sind in der Tabelle 15 angegeben. Die Substanzen zeigen beim Erhitzen zuerst eine Farbvertiefung, die anscheinend den Beginn einer langsamen Zersetzung bedeutet, da sie irreversibel ist, danach schmelzen sie unter starker Zersetzung. Die Zweikernkomplexe 17 besitzen keine höheren Schmelzpunkte als die einkernigen Verbindungen 6, 15 und 16.

Tabelle 14: IR-Daten der Komplexe 14 - 17
(ν und δ_r in cm^{-1})

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12} $\nu(\text{CO})$	CHCl_3 $\nu(\text{CO})$
<u>14</u>	2037 st 1964 sst 1933 st	
<u>15a</u>	2020 st 1950 sst 1910 m	2024 sst 1944 sst 1912 m
<u>15b</u>	2018 st 1948 sst 1911 m	2025 sst 1943 sst 1912 m
<u>15c</u>	2015 st 1945 sst 1913 m 1907 m	2018 sst 1940 sst 1911 m
<u>15d</u>	2022 st 1951 sst 1914 st	2025 st 1952 st 1918 m
<u>16a</u>	2014 st 1937 sst 1900 st	2020 sst 1940 sst 1907 m
<u>16b</u>	2013 st 1937 sst 1902 st	2021 sst 1930 sst 1907 m
<u>16c</u>	2014 st 1935 sst 1901 m	2013 sst 1937 sst 1907 m
<u>16d</u>	2011 st 1935 sst 1902 st	2014 sst 1944 st 1906 sst
Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12} $\nu(\text{CO})$	
<u>17a</u>	2038st 2034Sch 2012 m 1974st 1962 s 1943sst 1934m 1896m	
<u>17b</u>	2039st 2035Sch 2012st 1973st 1963 s 1941sst 1931m 1898st	
<u>17c</u>	2038st 2032Sch 2011 m 1972st 1963s 1952Sch 1942sst 1931m 1894	
<u>17d</u>	2035st 2029Sch 2011 m 1962st 1946Sch 1938sst 1928m 1896m sst	
<u>17e</u>	2036st 2031Sch 2010 m 1963 m 1939sst 1928Sch 1900m	
<u>17f</u>	2039 m 2035Sch 2014 m 1962 m 1938sst 1928Sch 1895m	
Komplex	Lösungsmittel: CHCl_3 $\nu(\text{CO})$	
<u>17a</u>	2034 sst 2006 st 1965 mb 1940 sstb 1896 mb	
<u>17b</u>	2036 sst 2007 st 1968 mb 1940 sstb 1899 mb	
<u>17c</u>	2038 sst 2009 st 1968stb 1942 sstb 1896 mb	
<u>17d</u>	2036 sst 2013 m 1955Sch 1939 sstb 1900 mb	
<u>17e</u>	2034 sst 2012 m 1955Sch 1938 sstb 1899 mb	
<u>17f</u>	2030 sst 2007 m 1954 mb 1936 sstb 1896 sb	

Tabelle 14: Fortsetzung
(IR-Daten der Komplexe 14-17 in KBr)

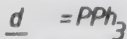
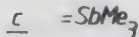
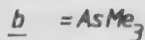
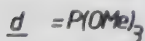
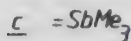
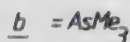
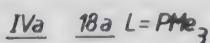
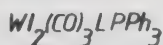
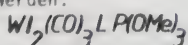
Komplex	ν (CO)		
14	2020 st 1934 sst 1925 st		
15a	2021 st 1931 sst 1899 st		
15b	2019 st 1955 m 1933 sst 1893 st		
15c	2007 st 1931 sst 1893 st		
15d	2018 st 2010 st 1952 Sch 1930 sst 1895 st		
16a	2010 sst 1927 sst 1895 st		
16b	2007 sst 1924 sst 1894 st		
16c	2005 st 1922 sst 1892 st		
16d	2006 st 1923 sst 1894 st		
17a	2030sst 1998sst 1962 st 1948sst 1929sst 1916 st 1886st 1874m		
17b	2030sst 2000 st 1956 st 1942sst 1929 st 1917Sch 1888st		
17c	2035 st 2007 st 1956 st 1943sst 1928 st 1917Sch 1883st		
17d	2032 st 2005 st 1945Sch 1935sstb 1927Sch 1886 st		
17e	2032 st 2007 st 1946Sch 1935sstb 1923Sch 1886 st		
17f	2028sst 2005 st 1945Sch 1936sstb 1884 st		
Komplex	ν_r (EMe ₃)	ν_r (L')	ν (AsH)
14		914 s 853	
15a	958m	916 s 905Sch 857 s	2181ss 2169ss
15b	900m	907Sch 839 s	2169ss
15c	839s	919Sch 899 s	2168ss 2152ss
15d		912Sch 900 s 840 s	2172ss
16a	955m	909 s 868 s 852 s 842Sch	
16b	901m	867 s 847 s 837 s	
16c	--	902 ss 864 s 825 m	
16d		905 s 866 m 837 m	
17a	952m 946Sch	860 s 851 s 828 m	
17b	903mb	868 m 857 s 830 m	
17c	840sb	880 sb --	
17d	953m 945Sch	868 s 855 s 846Sch 835 m	
17e	904sb	870 s 860 s 847 s 837 m	
17f	--	868 s 859 s 846 s 837 m	

Tabelle 15: Schmelzpunkte und Zersetzungsverhalten der Komplexe 14-17
(Temperaturangaben in °C, Schmp. u. Zers.)

Komplex	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt
<u>14</u>	--	142 - 143
<u>15a</u>	70	103 - 105
<u>15b</u>	115	126 - 128
<u>15c</u>	110	115 - 117
<u>15d</u>	80	91 - 94
<u>16a</u>	117	128 - 130
<u>16b</u>	115	118 - 120
<u>16c</u>	100	110 - 115
<u>16d</u>	88	109 - 113
<u>17a</u>	103	131 - 134
<u>17b</u>	108	119 - 120
<u>17c</u>	93	102 - 105
<u>17d</u>	118	129 - 132
<u>17e</u>	125	129 - 132
<u>17f</u>	127	129 - 132

2.4. Trimethylphosphit und Triphenylphosphan als Liganden

Die in den vorangehenden Abschnitten behandelten Komplexe des Typs IVa besitzen Liganden, die mindestens zwei Methylsubstituenten tragen. Die Methylgruppen besitzen einen +I-Effekt, der die Ligand-Metall-Bindungen stärkt, damit auch die Elektronendichte der zentralen Metallatome erhöht und so auf die anderen Metall-Ligand-Bindungen Einfluß haben kann. Die Wirkung andersartiger Liganden sollte durch die Verwendung von Trimethylphosphit und Triphenylphosphan als Liganden L' in Komplexen des Typs $WI_2(CO)_3LL'$ erkennbar werden. Ihre Substituenten besitzen einen -I-Effekt, der die σ -Phosphor-Metall-Bindungen schwächt und zugleich die π -Metall-Phosphor-Bindungen verstärkt. Auch der sterische Einfluß dieser Liganden unterscheidet sich von dem der Methyl-substituierten Liganden, z.B. dem von PMe_3 -Liganden. Aufgrund der Größe ihrer Ligandenkegel ⁸⁰⁾ tritt $P(OMe)_3$ weniger und PPh_3 mehr als PMe_3 im Komplex mit den benachbarten Liganden in Wechselwirkung. Die erstgenannten Liganden stabilisieren offensichtlich die Komplexe 1-17. Aber Liganden mit einem überwiegenden -I-Effekt ihrer Substituenten tragen anscheinend nicht zur Stabilität von Komplexen des Typs IV oder IVa bei (s. Seite 10 und 34). Um festzustellen, welchen Einfluß $P(OMe)_3$ und PPh_3 als Liganden auf die Eigenschaften von Komplexen des Typs IVa haben, sollten die Komplexe 18 und 19 dargestellt werden.



Die Komplexe 18a - 18c und 19a - 19c wurden durch Reaktionen der Komplexe 1a - 1c mit den entsprechenden Liganden L' nach Gleichung (8) erhalten. Die Verbindung 18d konnte aus $[WI_2(CO)_4]_2$ und $P(OMe)_3$ nach Gleichung (9) dargestellt werden, während der Komplex 19d bereits

bekannt ist ⁴⁸⁾. Bei den Versuchen zur Darstellung dieser Komplexe zeigte sich, daß insbesondere die Verbindungen 18c, 18d und 19c labil sind, was ihre Reindarstellung aus Lösungen, die noch einen Gehalt an Phosphit oder Phosphan besaßen, unmöglich machte. 18c und 18d bildeten bei der Zersetzung in Lösung bei 20°C u.a. Dicarbonylkomplexe, vermutlich des Typs $WI_2(CO)_2LL'$, die an zwei Absorptionsbanden im CO-Bereich ihrer IR-Spektren erkannt wurden (s.S.123). Im Unterschied dazu gingen die anderen der Komplexe 18 und die Komplexe 19 nicht unter milden Bedingungen in Dicarbonylkomplexe über. Für 19d ist die Bildung eines Dicarbonylkomplexes bei 100°C im Vakuum beschrieben worden ⁴⁸⁾.

Die Schmelzpunkte und das Zersetzungsverhalten der Komplexe 18 und 19 sind in der Tabelle 16 wiedergegeben. Auch diese Verbindungen zeigen wie 1 - 17 beim Erhitzen zuerst eine Farbvertiefung, die wahrscheinlich auf die beginnende Zersetzung zurückzuführen ist, und dann ein Schmelzen unter Zersetzung. Die Schmelzpunkte der Komplexe 18 sind denen anderer Komplexe des Typs IVa vergleichbar (vgl. S.42). Die Verbindungen 19 schmelzen bei höheren Temperaturen als die Komplexe 18, worin sich sicherlich der Einfluß der Triphenylphosphan-Liganden zeigt. Die besonders labilen Stibankomplexe 18c und 19c schmelzen bei tieferen Temperaturen und zeigen einen früheren Zersetzungsbeginn als die analogen Arsan- und Phosphankomplexe.

Die ¹H-NMR-Daten der Komplexe 18 und 19 sind in Tabelle 17 angegeben. Bei der Aufnahme der Spektren traten Signalverbreiterungen oder -aufspaltungen sowie Begleitsignale auf, und das Gerät ließ sich manchmal schlecht auf die Meßprobe einstellen. Das Signal für den PMe_3 -Liganden des Komplexes 19a erschien beispielsweise in einem Teil der Aufnahmen als Dublett, in einem anderen Teil als stärker aufgespaltenes Multipllett, offensichtlich durch die nun wirksame Kopplung mit dem ³¹P-Kern des PPh_3 -Liganden. Die Daten in Tabelle 17 geben darum eine Auswahl von Spektren wieder, deren Signale besonders deutlich sind und ein möglichst erwartungsgemäßes Aussehen haben (vgl.S.27). Wenn in Tabelle 17 zwei chemische Verschiebungen für einen Liganden angegeben sind, so besitzt die zuerst angegebene Verschiebung das Signal mit der größeren Intensität. Die Spektren der PPh_3 -substituierten Komplexe 19 sind mit Deuteriochloroform und die der Komplexe 18 mit Chloroform als Lösungsmittel aufgenommen worden. Die Abb.4 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der Kom-

Tabelle 16: Schmelzpunkte und Zersetzungsverhalten der Komplexe 18-19
(Temperaturangaben in °C, Schmp. u. Zers.)

Komplex	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt
<u>18a</u>	115	115 - 116
<u>18b</u>	110	133 - 134
<u>18c</u>	60	76 - 78
<u>18d</u>	100	105 - 108
<u>19a</u>	120	177 - 180
<u>19b</u>	150	185 - 188
<u>19c</u>	100	116 - 120

Tabelle 17: ¹H-NMR-Daten der Komplexe 18 - 19
(δ in ppm, J in Hz, int. TMS)

Komplex	Lösungsmittel: C ₆ H ₆				CHCl ₃ , CDCl ₃			
	δ (EMe ₃)	J	δ (L')	J	δ (EMe ₃)	J	δ (L')	J
<u>18a</u>	1,51 D	9,4	3,28 D 3,34 D	12,6 12,0	1,96 D	9,8	3,80 D 3,84 D	12,6 11,8
<u>18b</u>	1,40 S		3,27 D 3,34 D	12,2 11,8	1,83 S		3,76 D 3,80 D	12,2 12,0
<u>18c</u>	1,14 S 1,17 S		3,31 D 3,34 D	12,4 12,0	1,52 S 1,54 S		3,74 D 3,79 D	12,2 11,6
<u>18d</u>			3,35 D 3,30 D	11,2 12,4			3,81 Mu	11,2
<u>19a</u>	1,48 D	9,8	--		1,97 D	9,6	7,44 Mu	
<u>19b</u>	1,39 S		--		1,89 S		7,44 Mu	
<u>19c</u>	1,13 S 1,17 S		--		1,59 S		7,43 Mu	

plexe 18a und 18b (in Benzol), und Abb.5 gibt schließlich die ³¹P-NMR-Spektren derselben Komplexe wieder; die ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 32, S.82 angegeben.

Die chemischen Verschiebungen der EMe₃-Liganden der Komplexe 18 und 19 haben die gleichen Werte wie die der Iodokomplexe 6. Die Signale für die PMe₃- und AsMe₃-Liganden der Komplexe 19a und 19b erscheinen ver-

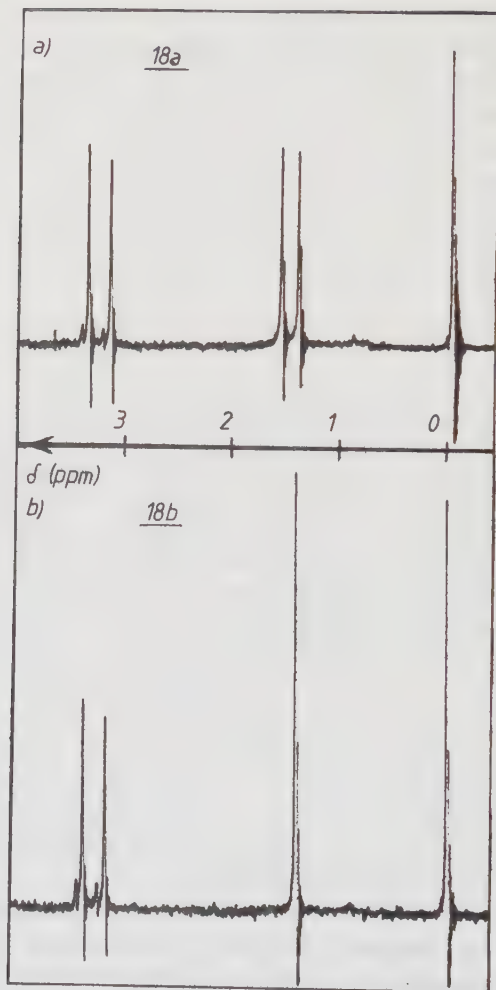


Abb 4: ^1H -NMR-Spektren der Komplexe : a) 18a, $\text{WI}_2(\text{CO})_3\text{PMe}_3\text{P}(\text{OMe})_3$ und b) 18b, $\text{WI}_2(\text{CO})_3\text{AsMe}_3\text{P}(\text{OMe})_3$ (in Benzol, int. TMS)

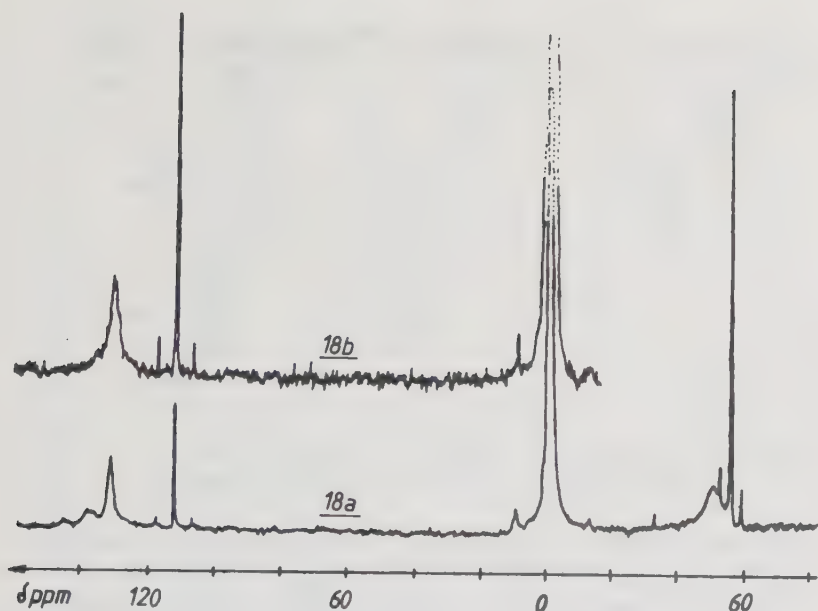


Abb 5: ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe 18a und 18b
(in THF, ext. H_3PO_4 , 1 ppm = 24,29 Hz)

breitert und die der SbMe_3 -Liganden der Komplexe 18c und 19c sind aufgespalten und besitzen jeweils etwa gleiche Intensitäten. Die Komplexe 18a, 18d und 19a in denen ^{31}P - ^{31}P -Kopplungen ihrer Phosphan- und Phosphit-Liganden möglich sind, zeigen diese Kopplungen in der Regel nicht. So erscheint der PMe_3 -Ligand in den Spektren von 19a als verbreitertes Dublett, aber in einigen Spektren wurden stattdessen Multipletts beobachtet. Der Komplex 18d zeigt in dem NMR-Spektrum seiner Benzol-Lösung für die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden ein Dublett, dagegen erscheint in Chloroform als Lösungsmittel ein Multiplett. Beide beobachteten Multipletts können zum Teil eine Folge der Kopplung der ^{31}P -Kerne der Liganden sein, zum anderen können sie durch das nicht-starre Verhalten dieser Komplexe bedingt sein. Der Komplex 18a läßt in seinen NMR-Spektren keine ^{31}P - ^{31}P -Kopplungen erkennen. Abb. 4a gibt das Dublett für den PMe_3 -Liganden bei hohem Feld und das für den $\text{P}(\text{OMe})_3$ -

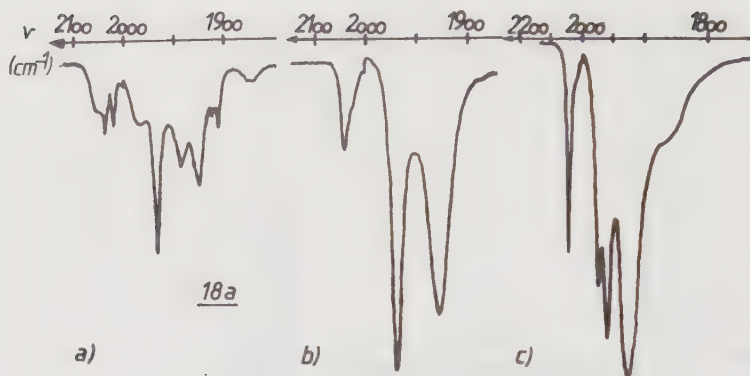


Abb. 6: IR-Spektren des Komplexes 18a aufgenommen in :
a) Cyclohexan , b) Chloroform und c) Kaliumbromid

Liganden bei tiefem Feld wieder. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieses Komplexes sollte zwei intensitätsgleiche Signale aufweisen. Es zeigt jedoch, siehe Abb. 5, jeweils zwei Signale bei hohem und bei tiefem Feld, von denen eines schmal und scharf jedoch das andere breit und unscharf ist. Das Signal bei hohem Feld ist dem PMe_3 -Liganden des Komplexes 18a zuzuordnen und das bei tiefem Feld dem P(OMe)_3 -Liganden. Zum Vergleich ist in Abb. 5 auch das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung 18b abgebildet, um zu zeigen, daß darin dieselbe Art von Signalen für den P(OMe)_3 -Liganden auftritt. Auch die ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe 18c und 18d haben dasselbe Aussehen. Zwei Signale für einen P(OMe)_3 -Liganden bedeuten, daß dieser zwei nicht äquivalente Positionen in den Komplexen 18 einnehmen kann. Die Verbreiterungen der Signale deuten darauf hin, daß bei tieferer Temperatur eine weitere Aufspaltung der Signale zu erwarten ist. Auch die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe 18 sprechen für das Vorliegen von zwei nicht äquivalenten P(OMe)_3 -Liganden, denn neben den Hauptsignalen für die Methoxygruppen tritt jeweils ein intensitätsschwaches Dublett auf, was in den Abbildungen 4a und 4b zum Ausdruck kommen soll. Die Komplexe 18 und 19 lassen damit in ihren NMR-Spektren Isomeren-gemische erkennen, während solche in den Spektren der Komplexe 1-17 bei Raumtemperatur nicht sichtbar sind. Das nicht-starre Verhalten

Tabelle 18: IR-Daten der Komplexe 18 und 19

(ν und ν_r in cm^{-1})

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12}									
	ν (CO)									
18a	2o6oSch	2o37m	2o19m	1985mb	1966sst	1942	m	1924	m	19o5 s 188osb
18b	2o59Sch	2o35m	2o23m	1983mb	1965sst	1947	m	1931	m	1915Sch 188osb
18c	2o41	m	2o32m	2o15m	1982m	1962sst	1944sst	1937st	193ost	19o2 m
18d	--									1878m
19a	2o15	st	1921Sch	1946st	19o2sst					
19b	2o15sst	1952	s	1938st	1918	m				
19c	2o12sst	1934	st	1918	m					

Komplex	Lösungsmittel: CHCl_3									
	ν (CO)									
18a	2o4o	m	1969sst	1926	st					
18b	2o38	m	1967sst	193o	st					
18c	2o38	m	2o15	m	1973	st	1934sst			
18d	2o72	m	2oo7stb	1929sstb						
19a	2o17sst	1953sst	1939	st	19o8	m				
19b	2o18	st	1956	m	1943	st	1914	m		
19c	2o12sst	1948Sch	1935	st	1915	m				
19d 48)	2o2o	st	1945	st	191o	m				

Komplex	in KBr									
	ν (CO)					ν_r (EMe_3)		ν (POMe)		
18a	2o41m	1972st	1957	st	1925sst	955m		1o63m	1o35m	1oo2m
18b	2o39m	1972st	1958	st	1927sst	9o7m		1o74s	1o34m	1ooom
18c	2o38sb	2oo8mb	1973stb	1942sstb	838m	86os		1o12st	1o34st	1o52st
			1921sst	189o	stb					
18d	2o65m	2oo2st	199o	st	1919sst			1o3ostb		
19a	2o2om	1945st	19oosst			958s		--		
19b	2o17m	1945st	1919sst			9o9s		--		
19c	2o1om	1931st	19o3sst			838s		--		
19d 48)	2o1ost	193ost	191ost			--		--		

der Komplexe ermöglicht die vermutlich rasche Umwandlung der Isomerenmische ineinander, was zu verbreiterten NMR-Signalen führt, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeiten die Größenordnung der Meßgeschwindigkeit erreichen. Die geringen Temperaturschwankungen bei diesen Messungen bei Raumtemperatur reichten offenbar aus, um die Umwandlungsgeschwindigkeiten der Isomere deutlich zu beeinflussen. Auch ein Lösungsmiteleinfluß ist erkennbar, denn die Spektren in Benzol sind besser aufgelöst oder zeigen andere Signalformen als die in Chloroform. Da die IR-Spektroskopie eine größere Meßgeschwindigkeit besitzt als die NMR-Spektroskopie, sollten in den IR-Spektren ebenfalls Isomerenmische erkennbar sein.

Die IR-Daten der Verbindungen 18 und 19 sind in Tabelle 18 angegeben. Die Spektren der $P(OMe)_3$ -Komplexe 18 in Cyclohexan weichen in ihrer Bandenlage und -zahl völlig von den bisher vermessenen Komplexen des Typs IVa ab; die Spektren in Chloroform zeigen jedoch die üblichen (vgl. S.25) drei Banden dieses Komplextyps. In Abb. 6 sind die IR-Spektren der Verbindung 18a in Cyclohexan, Chloroform und KBr einander gegenübergestellt. Die hohen Wellenzahlen der CO-Schwingungsfrequenzen, die in diesen Spektren beobachtet werden, sprechen für ein verstärktes π -Rückbindungsvermögen der Phosphit-Liganden. Beide Komplexarten 18 und 19 besitzen in Lösung Spektren mit mehr als den drei erwarteten Banden. Bei ihren Spektren in KBr treten ebenfalls Aufspaltungen der Banden auf, was durch den Einfluß der KBr-Matrix bedingt sein kann, sie zeigen aber insbesondere, anders als die Komplexe 6 - 17, sehr große Bandenintensitäten bei niedrigen Wellenzahlen. In den Spektren der Komplexe 18 und 19 in KBr können auch die ν_{C-O-Me} - und die ν_{C-O-Me} -Schwingungsbanden vermessen werden. Die Wellenzahlenwerte dieser Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 18 ebenfalls aufgeführt. Die ν_{C-O-Me} -Streckschwingungen sind dabei in ähnlicher Weise aufgespalten wie die von Trimethylphosphit⁸¹⁾. Die IR-Absorptionsbanden der Komplexe 19 für die PPh_3 -Liganden sind bei allen Komplexen gleichförmig und in den Wellenzahlenwerten nicht unterschieden von den Werten für Triphenylphosphan⁸¹⁾. Da diese Absorptionen eine große Bandenbreite besitzen, und es an Vergleichsdaten anderer Komplexe mangelt, helfen diese IR-Banden nicht zur Identifizierung von Isomerenmischen weiter.

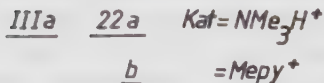
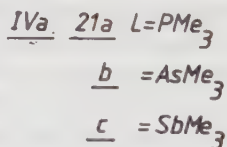
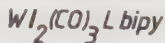
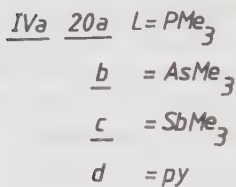
Da die PPh_3 -substituierten Komplexe 19 keine höheren CO-Schwingungsfrequenzen zeigen als die PMe_3 -substituierten Komplexe 6 (s.S.25), lassen sie, trotz des -I-Effektes der Phenylsubstituenten, kein verstärktes π -Rückbindungsvermögen ihrer Phosphanliganden erkennen. Ihre IR-Spektren besitzen übereinstimmend in Cyclohexan und Chloroform eine Aufspaltung der mittleren der drei erwarteten CO-Absorptionsbanden. Für den bekannten Komplex $\text{Wl}_2(\text{CO})_3\text{dppm}$ ist ein ähnlich aussehendes Spektrum beschrieben worden, welches durch ein Isomerengemisch hervorgerufen wird⁸²⁾. Durch Kristallisation läßt sich das Gemisch in zwei Isomere auftrennen. In Lösung wandeln sich diese Isomeren wieder ineinander um⁸²⁾. Die IR-Spektren der Verbindungen 19 sprechen darum ebenfalls für das Vorliegen von mindestens zwei verschiedenen Isomeren. Diese konnten nicht durch Kristallisation getrennt werden.

Die Vielzahl der Banden der Komplexe 18 in Cyclohexan läßt vermuten, daß die molekularen Umwandlungsreaktionen in diesem unpolaren Lösungsmittel stark verlangsamt ablaufen, so daß verschiedene Formen der Moleküle beobachtbar werden (s.S.45 und 50). Bei der Kristallisation der Komplexe 18 und 19 konnte keine Isomerentrennung erreicht werden. Dahingegen wurden zwei isomere Formen des oben erwähnten Komplexes $\text{Wl}_2(\text{CO})_3\text{dppm}$ durch Aussortieren der Kristalle erhalten. Auch die Verbindung $\text{Wl}_2(\text{CO})_3\text{dmpe}$ konnte in zwei getrennt kristallisierbaren monoklinen Formen erhalten werden²⁵⁾, und an $\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ wurde eine Fehlordnung der Kristallstruktur aufgrund von zwei gemeinsam kristallisierenden Isomeren festgestellt²⁶⁾.

Die Wahl der Liganden PPh_3 und P(OMe)_3 führte zur Darstellung von Komplexen des Typs IVa, die ein andersartiges Verhalten in ihren Spektren zeigen als die Komplexe 1 - 17. Dieses ist im Falle der P(OMe)_3 -Komplexe 18 vermutlich auf das gute π -Akzeptorvermögen und den geringen Raumbedarf der P(OMe)_3 -Liganden zurückzuführen. Im Falle der PPh_3 -Komplexe 19 bedingt wahrscheinlich der große Raumbedarf der Phenylsubstituenten dieses Verhalten. Dabei sollte mit dynamischer NMR-Spektroskopie beweisbar sein, daß fluktuierende Verbindungen vorliegen, und Informationen erhältlich sein, in welcher Weise verschiedene Liganden die Isomerenumwandlungen beeinflussen.

2.5. Pyridin, Bipyridin und Trimethylamin als Liganden

Die Verwendung Lewis-basischer Stickstoff-Liganden zur Darstellung der Komplexe $WI_2(CO)_3LL'$ sollte zeigen, ob diese Basen trotz ihres schwachen oder fehlenden π -Akzeptorvermögens stabile Metall-Ligand-Bindungen ausbilden. Die Ausgangsverbindungen 1a - 1c sollten mit Pyridin zu den Verbindungen 20a - 20c und mit Bipyridin zu 21a - 21c reagieren. Mit Trimethylamin sollten ebenso Komplexe des Typs $WI_2(CO)_3EMe_3NMe_3$ entstehen. Bei diesen Versuchen wurde die ionische Verbindung 22a isoliert, deren Zusammensetzung durch die Synthese der Vergleichsverbindung 22b gesichert wurde. 20d wurde bereits durch die Umsetzung von Pyridin mit dem Zweikernkomplex $[WI_2(CO)_4]_2$ dargestellt ⁹⁾. Die analoge Reaktion unter Verwendung von Bipyridin führte zu dem beschriebenen Komplex $WI_2(CO)_3bipy$, der Bipyridin als zweizählig gebundenen Liganden trägt ⁶⁾.



Pyridin und Bipyridin reagierten mit 1a - 1c wie erwartet zu den Verbindungen 20 bzw. 21. Die Stibankomplexe 20c und 21c erwiesen sich als besonders labil. Zu ihrer Darstellung mußte ein Basenüberschuß vermieden werden.

Die Komplexe 21 spalteten beim Erwärmen in Lösung Bipyridin ab, wobei die Verbindungen 6a, 6c oder 6f gebildet wurden. Die langsamen Umwandlungen in THF bei 20°C ergaben andererseits den Komplex $Wl_2(CO)_3$ -bipy, allerdings zeigte der Phosphankomplex 21a nur eine geringe Umwandlungstendenz.

Die Bipyridinkomplexe 21 sind interessant, da der Bipyridinligand nur einzähnig gebunden ist. Außer den Analysenwerten bestätigen die IR-Spektren von 21 aufgrund der drei charakteristischen Absorptionsbanden das Vorliegen der Komplexe des Typs IVa. Es ist verwunderlich, daß bei der Stabilisierung dieser Komplexe nicht eine CO-Gruppe sondern ein Ligand L den Komplex verläßt. Die Substitution eines weiteren CO-Liganden unter Bildung der Komplexe $Wl_2(CO)_2EMe_3bipy$ ist vermutlich sterisch gehindert, denn die nicht koordinierte Pyridyl-Gruppe kann einer Behinderung durch Drehung ausweichen, wobei das Stickstoffatom vom Komplex fortzeigt und so weniger leicht eine Bindung mit dem zentralen Wolframatom eingeht. Solche Komplexe mit einzähnig gebundenen Chelatliganden sind nur wenige bekannt. Beispiele sind der Komplex $Wl_2(CO)_3dpam_2^a)$, der zwei Chelatliganden nur einzähnig koordiniert enthält, und der Komplex $Wl_2(CO)_2dpam_2$, der durch Chelatisierung unter CO-Substitution aus dem erstgenannten Komplex entsteht ^{15,35,36}.

Die Umsetzungen von Trimethylamin mit den Komplexen 1 führten nicht zu den Komplexen $Wl_2(CO)_3EMe_3NMe_3$. So wurde 1a bei -10°C von Trimethylamin nicht angegriffen, und bei langsamem Erwärmen trat erst bei 20°C eine CO-Entwicklung ein. Der dabei gebildete wenig lösliche Niederschlag wurde schließlich aus Ethanol umkristallisiert, was die Bildung von 22a zur Folge hatte. Dieser Komplex entsteht formal durch die Addition von Iodwasserstoff an den gewünschten Komplex $Wl_2(CO)_3-EMe_3NMe_3$ und Austausch des NMe_3 -Liganden gegen einen "Iodid"-Liganden. Die Vergleichsverbindung 22b konnte durch die Reaktion von 1a mit N-Methylpyridinium-iodid unter Verwendung von THF als Lösungsmittelzusatz dargestellt werden. Die IR-Spektren von 22a und 22b zeigen die gleichen Absorptionsbanden und belegen, daß die Komplexanionen identisch sind. Weiterhin führten die Umsetzungen von 1b mit Trimethylamin zu 6c und die von 1c zu 6f und $W(CO)_5SbMe_3$, die damit einen anderen Verlauf nahmen als die Reaktion des stabileren Phosphankomplexes

a) dpam : Methylen-bis(diphenylarsan)

1a mit Trimethylamin. Sie zeigen, daß mit NMe_3 auf diese Weise keine stabilen Komplexe des Typs IVa gebildet werden können. Der Grund dafür sollte zuerst bei dem fehlenden π -Rückbindungsvermögen dieses Liganden gesucht werden.

Die Schmelzpunkte, der Beginn der Farbvertiefungen und die Farben der Komplexe 20 - 22 sind als Eigenschaften der Komplexe in Tabelle 19 angegeben. Die Verbindungen 20 und 21 besitzen Schmelzpunkte in einem Bereich, wie ihn auch die anderen Komplexe des Typs IVa zeigen. Dabei schmelzen die Verbindungen 21 mit Bipyridinliganden höher als die Komplexe 20 mit Pyridinliganden. Die Stibanverbindungen 20c und 21c sind wiederum die mit den niedrigsten Schmelzpunkten. Die Farben der Komplexe des Typs IVa sind meistens Gelb und Orange und werden hier nur wegen der abweichenden Farben der Komplexe 21c und 22a (Typ IIIa) angegeben. Die Bipyridinverbindungen sind lichtempfindlich. Sie zeigen beim Einfluß von Tageslicht eine allmähliche Farbvertiefung, von Gelb nach Rot und schließlich nach Braun. Diese Beobachtung ist auch an Komplexen des Typs $[\text{MHal}(\text{CO})_2\text{bipy}_2]\text{Hal}$ gemacht worden⁸³⁾. Die ionischen Verbindungen 22 schmelzen bei höheren Temperaturen als die meisten der Komplexe des Typs IVa, d.h. höher als etwa 130°C , und 22a und 22b unterscheiden sich aufgrund ihrer verschiedenen Kationen in ihren Schmelzpunkten.

Die ^1H -MMR-Daten der Komplexe 20 - 22 sind in Tabelle 20 aufgeführt. Die Verbindungen 21 sind nur wenig in Benzol löslich, sie wurden daher nur in Deuteriochloroformlösungen untersucht. Die EMe_3 -Liganden der Komplexe weisen chemische Verschiebungen auf, die weitgehend unbeeinflusst von den Liganden L' (bipy, py, I^-) sind und mit denen der Komplexe 6 übereinstimmen. Die Werte für 21b und 21c liegen dabei um 0,2 - 0,3 ppm bei tieferem Feld als die der Vergleichsverbindungen 6. Die chemischen Verschiebungen der Pyridin- und Bipyridinliganden sind wenig hilfreich zur Beschreibung der Komplexe, da die auftretenden Multipletts bei tiefem Feld intensitätsschwach sind und nur ungenau vermessen werden können. Die Pyridin-substituierten Komplexe 20b und 20c zeigen mehr als ein Signalett für die AsMe_3 - und SbMe_3 -Liganden, was darauf hinweist, daß Isomerengemische beobachtet werden. Die Intensitätsverhältnisse der Signale derselben Probe in Deuteriochloro-

Tabelle 19: Eigenschaften der Komplexe 20 - 22
(Temperaturangaben in °C, Schmp.u.Zers.)

Komplex	Farbe	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt
<u>20a</u>	gelb	110	131 - 133
<u>20b</u>	gelb	99	110 - 115
<u>20c</u>	gelb	60	118 - 120
<u>21a</u>	gelb	140	157 - 159
<u>21b</u>	gelb	125	150 - 153
<u>21c</u>	rot	99	121 - 122
<u>22a</u>	rotbraun	130	188 - 190
<u>22b</u>	gelb	143	152 - 155

Tabelle 20: ¹H-NMR-Daten der Komplexe 20 - 22
(δ in ppm, J in Hz, int.TMS)

Komplex	Lösungsmittel: C ₆ H ₆				CDCl ₃			
	δ (EMe ₃)	J	δ (L')	J	δ (EMe ₃)	J	δ (L')	J
<u>20a</u>	1,77 D	9,8	--		1,80 D	9,8	7,3-8,0 Mu	
<u>20b</u>	1,43 S		--		1,87 S		7,3-8,0 Mu	
	1,25 S				1,71 S			
	1,59 S				1,80 S			
<u>20c</u>	1,17 S		--		1,57 S		7,3-8,0 Mu	
	1,24 S				1,47 S			
<u>21a</u>	--		--		2,02 D	10,2	8,3-9,2 Mu	
<u>21b</u>	--		--		2,14 S		8,3-9,2 Mu	
<u>21c</u>	--		--		1,96 S		8,3-9,2 Mu	
<u>22a</u>	1,68 D	4,1	1,82 D	0,5	2,00 D	10,0	3,01 D	6,0
<u>22b</u>	1,84 D	9,8	3,76 S		2,07 D	10,0	1,54 S	

form und in Benzol sind dabei verschieden, was die Vermutung unterstützt, daß Isomerengemische vorliegen. Die ionische Verbindung 22a ergibt Spektren mit sehr verschiedenen δ -Werten, wenn sie in unterschiedlichen Lösungsmitteln vermessen wird, wie es auch für den Komplex 13 (vgl.S.33) beobachtet wurde. Das Methyl-Signal für das NMe₃-Kation ist ein Dublett, dessen Kopplungskonstante ebenfalls vom Lösungsmittel abhängig ist. Die

Tabelle 21: IR-Daten der Komplexe 20 - 22

(ν und ν_r in cm^{-1})

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12} $\nu(\text{CO})$	CHCl_3 $\nu(\text{CO})$
<u>20a</u>	2031 m 1956st 1895m	2036 st 1959sst 1899 m
<u>20b</u>	2017st 1940st 1905m	2033 st 1959sst 1899 m
<u>20c</u>	2012 m 1938st 1904m	2019sst 1938sst 1922st
<u>21a</u>	--	2037 m 2028Sch 1948 m 1940m 1920Sch
<u>21b</u>	--	2037sst 1955 st 1943Sch 1917Sch
<u>21c</u>	--	2026sst 1948 st 1937 st
<u>22a</u>	--	2031 st 1955sst 1887 m
<u>22b</u>	--	2026 st 1949sst 1882 m

Komplex	in KBr $\nu(\text{CO})$	$\nu_r(\text{EMe}_3)$
<u>20a</u>	2038sst 1943sst 1910sst	956st 943st
<u>20b</u>	2027sst 1937sst 1910sst	902st
<u>20c</u>	2009 st 1932sst 1884 st	837 s
<u>21a</u>	2034 st 1950 st 1920sst	977 m 952 s
<u>21b</u>	2028 st 1945 st 1936 st	927 s 915 m
<u>21c</u>	2018 st 1940Sch 1932sst	866 s 848 m
<u>22a</u>	2009stb 1935sstb 1878Sch 1874 st	956 m
<u>22b</u>	2007 st 1925sst 1871stb	958 m 948 m

Komplex	in KBr	Schwingungsfrequenzen der Pyridin-Liganden
<u>20a</u>	1602m 1485m 1442st 1415mb 1311m 1293m	1285m 1220m 1068m 1008s 760st 702st
<u>20b</u>	1605m 1485m 1445st 1410mb 1281s 1263m	1255s 1219m 1068m 1008ss 755st 699st
<u>20c</u>	1605ss 1486ss 1445s 1384s 1219s 1070s 1009ss	755s 696s

chemischen Verschiebungen für die Kationen der Komplexe 22 sind in Tabelle 20 unter $\delta(\text{L}')$ aufgeführt. Der kleine Wert der P-C-H-Kopplungskonstante für den PMe_3 -Liganden von 22a kann an den Spektren der Vergleichsverbindung 22b nicht bestätigt werden.

Die IR-Daten der Komplexe 20 - 22 sind in Tabelle 21 wiedergegeben. Für die Pyridinverbindungen 20 sind drei Absorptionsbanden sichtbar, die den Komplextyp IVa bestätigen. Die Lösungsmittelaufnahmen von 20c zeigen sehr ähnliche Spektren wie die von $Wl_2(CO)_3(SbMe_3)_2$ 6f, das KBr-Spektrum von 20c besitzt jedoch keine Bandenaufspaltungen wie das von 6f, so daß sicher der Komplex 20c vorliegt. Die ν_r -Schwingungsbanden der EMe_3 -Liganden sind neben den verschiedenen Banden, die der Pyridinligand bedingt, deutlich zu erkennen. Da die Pyridinliganden ein anderes IR-Absorptionsmuster zeigen als Pyridin⁸¹⁾, sind die Schwingungsfrequenzen dieser Liganden in Tabelle 21 angegeben. Weil sich die Absorptionen der Bipyridinliganden in 21 und der bekannten Verbindung $Wl_2(CO)_3bipy$ ⁶⁾ kaum voneinander unterscheiden, kann auf ihre Wiedergabe verzichtet werden. Die Verbindungen 20 und 21, die einen Heterocyclus mit dem Aufbau des Pyridins besitzen, sind an einer Absorptionsbande dieser Ringe im Bereich $1600 - 1610\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Für das Methylpyridinium-Kation der Verbindung 22b befindet sich diese bei 1634 cm^{-1} . Auch für die EMe_3 -Liganden der Komplexe 21 und 22 sind die ν_r -Schwingungsbanden wie bei 20 gut neben denen der anderen Liganden zu erkennen und bestätigen jeweils, daß diese Liganden in den Komplexen gebunden sind. Das Vorliegen von mehr als drei Absorptionsbanden der $CHCl_3$ -Spektren von 21a und 21b gibt einen Hinweis auf Isomerengemische dieser Verbindungen. Es verwundert, daß nicht auch für den Stibankomplex 21c und auch nicht in den KBr-Spektren von 21 Bandenaufspaltungen erkennbar sind. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungen 21 können von ihnen keine IR-Spektren in Cyclohexan angefertigt werden.

2.6. Halogen austausch der Komplexe des Typs $MHal_2(CO)_3L_2$ (IVa)

Die Komplexe des Typs IV zeigten einen intermolekularen Halogen austausch, der an den Interhalogenverbindungen 5 beobachtbar wurde (vgl.S.13). Die Komplexe des Typs IVa, die bei der Zersetzung der Komplexe des Typs IV entstanden, zeigten ebenfalls einen solchen Austausch. Dieses wurde durch die Reaktionen der Komplexe 6c,7c oder 8c miteinander nachvollzogen, indem unterschiedliche Molverhältnisse je zweier dieser Komplexe eingesetzt wurden, und die Gleichgewichtseinstellung an den Lösungen dieser Komplexgemische mit Hilfe der 1H -NMR-Spektroskopie beobachtet

wurde. Die NMR-Aufnahmen nach 24 oder 48 Stunden zeigten keine Änderungen der Signalintensitäten gegenüber den Messungen nach einer Stunde. Die Gleichgewichte stellten sich also innerhalb einer Stunde ein. Da die Signale der Verbindungen im NMR-Spektrum nahe beieinander erscheinen, konnten die Signalflächen nicht genügend genau integriert werden, um mit diesen Werten exakte Gleichgewichtskonstanten auszurechnen. Die Mehrzahl der im experimentellen Teil angegebenen acht Konstanten besitzen Werte zwischen 2,5 und 4,6. Ein statistisches Gleichgewicht mit der Stöchiometrie der Gleichung (7) ($a+b=2d$) erfordert eine Konstante mit dem Wert 4. Der Mittelwert der acht Gleichgewichtskonstanten beträgt 3,8, und trotz der Ungenauigkeiten können diese Halogenaustauschreaktionen als Entropie-kontrolliert angesehen werden.

3. Dicarbonylkomplexe des Typs $MHal_2(CO)_2L_3$ (IVb)

Es ist beschrieben worden, daß an Komplexen $MHal_2(CO)_3L_2$ (IVa) mit verschiedenen Lewis-Basen L' ein weiterer CO-Ligand substituierbar ist, und so Komplexe $MHal_2(CO)_2L_2L'$ des Typs IVb erhalten werden können^{7-9, 11,31}). Als Liganden L sind dabei je zwei gleiche einzähnige oder zweizähnige Chelatliganden eingesetzt worden. Zur Substitution sind solche Liganden L' verwendet worden, die wie tert.-Butylisonitril ein gutes π -Akzeptorvermögen, wie Dimethylphenylphosphan eine hohe Basizität oder wie Trimethylphosphit einen geringen Raumbedarf besitzen. Diese Reaktionen an Komplexen des Typs IVa erfordern höhere Temperaturen als 20°C oder Basenüberschuß und laufen damit nicht unter energetisch milden Bedingungen ab wie die Substitutionen an Komplexen des Typs IV.

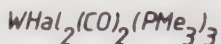
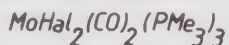
Komplexe $MHal_2(CO)_3(EMe_3)_2$ des Typs IVa standen nun als Ausgangsverbindungen zur Verfügung, und durch Reaktionen mit den Lewis-Basen PMe_3 und $AsMe_3$ sollte geprüft werden, ob Komplexe $MHal_2(CO)_2(EMe_3)_3$ des Typs IVb möglicherweise mit drei verschiedenen Liganden EMe_3 erhältlich sind. An solchen Verbindungen des Typs IVb konnte mit Lewis-Basen EMe_3 versucht werden, weitere CO-Liganden zu substituieren. Die beschriebenen Komplexe $MoHal_2(CNtRu)_5$ ⁵⁴) legten nahe, daß insbesondere tert.-Butylisonitril geeignet ist, weitere CO-Gruppen zu ersetzen, und es erschien möglich, ausgehend von $WI_2(CO)_4(CNtRu)$ 1d stufenweise zu dem analogen Wolframkomplex $WI_2(CNtRu)_5$ zu gelangen. CO-Substitutionen an Tetracarbonylverbindungen IV mit Acetylen und Phenylacetylen führten ebenfalls zu Komplexen des Typs IVb und werden darum in diesem Kapitel beschrieben.

3.1. Trimethylphosphankomplexe

Im Prinzip zeigten schon die Reaktionen zur Darstellung der Komplexe 6 - 8, mit welchen der Lewis-Basen EMe_3 eine weitere CO-Substitution eintreten konnte. Während die Basen $AsMe_3$ und $SbMe_3$ dabei im Überschuß verwendet werden konnten, führte ein PMe_3 -Überschuß zu Komplexen des Typs IVb, erkenntlich an den CO-Schwingungsbanden dieses Verbindungstyps im IR-Spektrum. Einen weiteren Hinweis auf die große Reaktivität

des Trimethylphosphans lieferte der Versuch, die Chlorbrücken des Zweikernkomplexes 12 mit diesem Phosphan zu spalten (s.S.31). Diese Reaktion ergab nicht die Verbindung $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsMe}_3)_2\text{PMe}_3$, sondern ein Komplexgemisch aus Komponenten des Typs IVb. In diesem Gemisch war zum größeren Teil der unten aufgeführte Komplex 23c enthalten und zum kleineren Teil Arsan-haltige Verbindungen. Die IR-Spektren der KBr-Preßlinge verschiedener Kristallfraktionen des Gemisches ließen die EMe_3 -Gehalte an den unterschiedlichen Intensitäten der $\nu_{\text{r-PMe}_3}$ - und der $\nu_{\text{r-AsMe}_3}$ -Schwingungsbanden erkennen (vgl.S.26). Daran wurde erkannt, daß Trimethylphosphan bei 20°C AsMe_3 -Liganden der Komplexe dieses Typs substituieren kann.

Die Beobachtung, daß Trimethylarsan an den Komplexen 6 - 8 keine weitere CO-Substitution bewirkt, wurde an der nachfolgend beschriebenen Reaktion überprüft. Die Ausgangsverbindung $\text{WBr}_2(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ 2a wurde in Hexan bei 20°C mit einem Überschuß an Trimethylarsan versetzt, und die Lösung zur weiteren CO-Substitution auf $40-50^\circ\text{C}$ erwärmt. Dabei entstand nur 7b, was die Inertheit der Komplexe des Typs IVa gegenüber Trimethylarsan bestätigte. Während damit Trimethylarsan und auch das schwächer basische Trimethylstiban zur Darstellung der Komplexe des Typs IVb ausschieden, sollten mit Trimethylphosphan die Verbindungen 23 und 24 dargestellt werden. An diesen konnte der aufgetretene Verbindungstyp IVb untersucht werden.



IVb 23a Hal = I

b = Br

c = Cl

IVb 24a Hal = I

b = Br

c = Cl

Die Molybdänkomplexe 23 wurden durch CO-Substitution an den Verbindungen des Typs II mit Trimethylphosphan erhalten. Die Wolframkomplexe 24a und 24b ließen sich durch CO-Substitution an den Komplexen 1a bzw. 2a des Typs IV mit PMe_3 darstellen. Zur Synthese von 24c konnte der Arsan-komplex $[\text{WCl}_2(\text{CO})_3\text{AsMe}_3]_2$ 4b eingesetzt werden. Außerdem gelang die Darstellung von 24b durch Substitution an 7b mit Trimethylphosphan.

Die Verbindungen 23 und 24 waren gegenüber einem PMe_3 -Überschuß inert. 24b wurde zum Beispiel in Lösung mit dem Phosphan innerhalb von drei Stunden auf 130°C erhitzt und danach unverändert zurückerhalten. Wenn eine Lösung von 24b andererseits mit Kohlenmonoxid gesättigt wurde, so konnte bald das Auftreten einer geringen Menge des Komplexes 7a beobachtet werden, der anscheinend durch Substitution von PMe_3 -Liganden durch Kohlenmonoxid entstanden war. Durch längeres CO -Einleiten in diese Lösung war es allerdings nicht möglich, wesentlich mehr Trimethylphosphan zu ersetzen. Die Labilität der PMe_3 -Liganden konnte dazu genutzt werden, an den Komplexen 23 und 24 durch dosierte Halogenzugabe, insbesondere von Brom- oder Chlorlösungen, unter CO -Atmosphäre einen Phosphanliganden als PMe_3Hal_2 abzufangen und durch Kohlenmonoxid zu ersetzen. Die Verbindung 24b reagierte so mit Brom unter Bildung von 7a, das in 54%iger Ausbeute erhalten wurde. Die Substitution von Halogenliganden durch Trimethylphosphan wurde an den Komplexen 23 und 24 nicht beobachtet. Allerdings konnte eine solche Reaktion bei der Darstellung von 24a, ausgehend von 1a unter Verwendung eines PMe_3 -Überschusses, an der Bildung der Verbindungen PMe_3I_2 ⁸⁴⁾ und $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$ ⁸⁵⁾ festgestellt werden. Aber diese ist vermutlich auf die Labilität von 1a zurückzuführen.

Unter den angewandten Reaktionsbedingungen konnten auch durch erhöhte Temperatur oder Basenüberschuß keine Komplexe des Typs IVb mit drei verschiedenen EMe_3 -Liganden erhalten werden. Durch Trimethylarsan wurde keine CO -Substitution an den Komplexen 6 - 8 bewirkt, und das schwächer basische Trimethylstiban erschien deswegen ebenfalls nicht zur Reaktion geeignet zu sein. Mit Trimethylphosphan verlief diese bei 20°C nicht selektiv. Möglicherweise ist dies bei tieferer Temperatur der Fall. Die Trimethylphosphankomplexe 23 und 24 waren gegenüber Trimethylphosphan inert. Der Zutritt eines vierten Liganden ist wahrscheinlich sterisch gehindert. Die Inertheit der Komplexe $\text{WHal}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ gegenüber Triphenylphosphan zeigt, daß die sperrigen Liganden die weitere CO -Substitution verhindern¹⁴⁾. Die Labilität der PMe_3 -Liganden gegenüber Kohlenmonoxid wird verständlich, wenn man annimmt, daß die sterische Wechselwirkung der Liganden untereinander so groß ist, daß die Phosphan-Metall-Bindungen gelockert werden können. Die Labilität zeigte sich weiter an der eindeutig verlaufenden Abspaltungsreaktion einer PMe_3 -Gruppe

Tabelle 22: IR-Daten der Komplexe 23 und 24
(ν und $\bar{\nu}_r$ in cm^{-1})

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12} $\nu(\text{CO})$	CHCl_3 $\nu(\text{CO})$
<u>23a</u>	1945sst 1849st 1836 m	1940st 1839sst
<u>23b</u>	1940sst 1842st 1829 m	1942st 1839 st
<u>23c</u>	1939sst 1840st 1830 st	1938st 1837sst
<u>24a</u>	1933sst 1837st 1824 st	1930st 1831sst
<u>24b</u>	1933sst 1833st 1821 st	1925st 1826sst
<u>24c</u>	1928sst 1828st 1817sst	1924st 1824sst

Komplex	in KBr. $\nu(\text{CO})$	$\bar{\nu}_r(\text{EMe}_3)$
<u>23a</u>	1936st 1840sst	951st
<u>23b</u>	1933st 1833sst	949st
<u>23c</u>	1940st 1931st 1836sst 1818sst	953st
<u>24a</u>	1923st 1826sst	948st
<u>24b</u>	1919st 1906st 1820sst	949st
<u>24c</u>	1927 m 1917 m 1826 st 1806sst	954st

Tabelle 23: ^1H -NMR-Daten der Komplexe 23 und 24
(δ in ppm, int. TMS)

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_6 $\delta(\text{PMe}_3)$	CHCl_3 $\delta(\text{PMe}_3)$
<u>23a</u>	1,27 - 1,73 Mu	1,39 - 2,09 Mu
<u>23b</u>	1,07 - 1,90 Mu	1,36 - 1,94 Mu
<u>23c</u>	1,00 - 1,50 Mu	1,03 - 1,93 Mu
<u>24a</u>	1,20 - 1,77 Mu	1,33 - 2,02 Mu
<u>24b</u>	1,14 - 1,73 Mu	1,16 - 1,89 Mu
<u>24c</u>	1,06 - 1,51 Mu	1,23 - 1,81 Mu

Tabelle 24: Schmelzpunkte und Zersetzungsverhalten der Komplexe 23-24
(Temperaturangaben in °C, Schmp. u. Zers.)

Komplex	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt	Komplex	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt
<u>23a</u>	179	207-209	<u>24a</u>	165	223-227
<u>23b</u>	155	193-196	<u>24b</u>	145	211-217
<u>23c</u>	110	156-158	<u>24c</u>	90	170-172

durch Halogene. Die Komplexe des Typs IV oder IVa reagierten mit Halogenen hingegen hauptsächlich unter weiterer Oxidation der Metallatome und Zersetzung der Komplexe.

Die IR-Daten der Komplexe 23 und 24 sind in Tabelle 22 angegeben. In der Regel treten zwei Absorptionsbanden für diese Dicarbonylverbindungen auf, wie es auch für andere Verbindungen des Typs IVb beschrieben worden ist ^{26,35,49}). In den Spektren von Cyclohexanlösungen der Verbindungen 23 und 24 ist die Bande bei tieferen Wellenzahlen aufgespalten. Dies weist darauf hin, daß Isomerengemische vermessen werden. Für die beschriebenen Komplexe sind keine Vergleichsdaten in Cyclohexan angegeben. Die Aufspaltung ist charakteristisch für die Komplexe 23 und 24 und tritt nicht in den Spektren der sechsfach koordinierten Verbindungen des Typs $MHal_2(CO)_2(EMe_3)_2$ auf (s.S.123). Während die Spektren in Chloroform für 23 und 24 nur zwei Banden zeigen, sind in den KBr-Spektren der Komplexe Bandenaufspaltungen zu erkennen, die vermutlich durch Störungen der CO-Valenzschwingungen durch die KBr-Matrix hervorgerufen werden und nicht bedeuten, daß im festen Zustand verschiedene Isomere der Verbindungen vorliegen. Denn da sich die unterschiedlichen Isomere in Lösung ineinander umwandeln können, wird nur die thermodynamisch stabilste Anordnung kristallisieren.

Die ¹H-NMR-Daten der Komplexe 23 und 24 sind in Tabelle 23 wiedergegeben. Die Methylprotonen der drei PMe_3 -Liganden erscheinen als Multipletts. Die Spektren mit Benzol als Lösungsmittel sind schlechter aufgelöst als die mit Chloroform. Die Multipletts für die Molybdänverbindungen sind weniger strukturiert als die für die Wolframkomplexe. So sind in den besser aufgelösten Spektren acht Resonanzsignale zu erkennen.

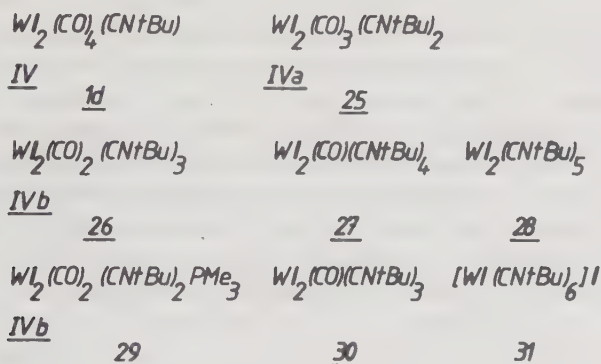
Da drei Signalkpaare mit jeweils etwa 10 Hz Abstand auftreten, was der erwartete Wert der ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstante ist, kann es sich dabei um Dubletts handeln, die durch PMe_3 -Liganden auf drei verschiedenen Positionen im Komplex hervorgerufen werden. Damit sind nicht alle Signale zugeordnet worden. Die Kompliziertheit der Spektren deutet darauf hin, daß Isomerengemische vermessen werden. ^1H -NMR-Spektren von 24b, die bei tieferen Temperaturen als 20°C aufgenommen wurden (s. Kap. 5), haben ein anderes Aussehen. Dies bestätigt, daß Isomerengemische vorliegen und daß sich die Isomeren ineinander umwandeln können. Bei tieferen Temperaturen ist ihre Beweglichkeit eingeschränkt, und die starren Strukturen rufen ein anderes Erscheinungsbild der Resonanzsignale hervor. Die ^1H -NMR- und IR-Daten bestätigen damit das nicht-starre Verhalten der Komplexe des Typs IVb.

Die Schmelzpunkte und das Zersetzungsverhalten der Komplexe 23 und 24 sind in Tabelle 24 angeführt. Alle Verbindungen schmelzen unter Zersetzung. Der Beginn der irreversiblen Farbvertiefung ist anscheinend mit dem Beginn der Zersetzung gleichzusetzen. Alle Komplexe weisen eine große Temperaturdifferenz zwischen den beiden angeführten Werten auf. Dieses kann bedeuten, daß die Komplexe sich vor dem Schmelzen umwandeln, z.B. indem Liganden abgespalten werden. Die Abstufung der Temperaturwerte spiegelt die abgestuften Stabilitäten der Komplexe wider. Die Chlorokomplexe sind am wenigsten stabil. Im Vergleich zu den Komplexen des Typs IVa dieser Arbeit besitzen die Komplexe des Typs IVb höhere Schmelzpunkte und größere thermische Stabilitäten.

3.2. Tert.-Butylisonitrilkomplexe

Die Existenz der Komplexe $\text{Wl}_2(\text{CO})_2(\text{CnTBu})_3^{31)}$ und $\text{MoHl}_2(\text{CNR})_5^{54)}$ ließ vermuten, daß mit Isonitrilen weitere CO-Gruppen in Komplexen des Typs IVb ersetzt werden können, was mit Trimethylphosphan nicht möglich ist. Darum sollte versucht werden, ausgehend von dem bereits vorgestellten Komplex $\text{Wl}_2(\text{CO})_4(\text{CnTBu})$ 1d (s.S.7), vier CO-Liganden stufenweise durch

tert.-Butylisonitril zu ersetzen, und so die Komplexe 25 - 28 zu erhalten. Diese Versuche führten auch zur Darstellung der Verbindungen 29-31.



Die Verbindung 1d konnte durch oxidative Addition von Iod bei 20°C an den Komplex $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CNtBu})$ erhalten werden, der langsamer reagierte als die Ausgangsverbindungen des Typs $\text{W}(\text{CO})_5\text{EMe}_3$. Die Kristallisation von 1d gelang nur unter Substanzverlust, da es sich in Lösung teilweise zersetzte. Weiterreaktionen wurden daher mit frisch hergestellten Lösungen von 1d durchgeführt, ohne dieses zu isolieren. Ebenso wie bei den analogen Verbindungen 1 trat bei der Zersetzung von 1d ein Komplex des Typs IVa auf, in diesem Fall 25. Dieser konnte auch gezielt bei 20°C mit der stöchiometrisch notwendigen Menge an tert.-Butylisonitril dargestellt werden.

Ausgehend von 1d hatte ein Isonitril-Oberschuß bei 20°C die Bildung des bekannten Komplexes 26 (Typ IVb) zur Folge, dessen "piano-chair"-Struktur als vierter Typ der idealen Anordnung von sieben Liganden um ein Zentralatom beschrieben worden ist ³¹). Bei dieser Reaktion deutete sich bereits die Weiterreaktion zu Monocarbonylkomplexen an. Sie wurde durch Ausführung der Reaktion unter CO-Atmosphäre verhindert. Bei der analogen Reaktion von 1a mit tert.-Butylisonitril bei 20°C wurde die Verbindung 29 erhalten. Dabei lag ein Isonitril-Oberschuß vor. Offensichtlich ist mit dieser Verbindung IVb die höchst mögliche Substitutionsstufe bei Raumtemperatur erreicht.

Es wurde weiter versucht, ausgehend von 1d bei 20°C mit höheren Konzentrationen an tert.-Butylisonitril die Verbindung 27 darzustellen. Da wiederum hauptsächlich 26 entstand, wurde die Reaktionslösung unter Stickstoffatmosphäre auf 40°C erhitzt. Dabei bildete sich jedoch ein Gemisch, das anscheinend mehrere Monocarbonylkomplexe enthielt. Dieses ließ eine breite CO-Absorptionsbande bei etwa 1950 cm⁻¹ mit einer Schulter vermuten. Aus diesem Gemisch konnte der Komplex 30 erhalten werden. Er ist der bekannten Verbindung MoCl₂(CO)(CNPh)₃⁹⁾ verwandt. Sie wurde, nur mit geringerer Isonitrilkonzentration, unter gleichen Bedingungen aus [MoCl₂(CO)₄]₂ bei 20°C gewonnen wie die Verbindung MoCl₂(CO)(CNPh)₄⁹⁾, die der erwarteten Verbindung 27 gleicht. Die höhere Reaktivität von Chlorocarbonylmolybdänkomplexen ermöglicht wohl die CO-Substitution bei niedrigerer Reaktionstemperatur als bei den Wolframkomplexen (vgl.S.29).

Die Darstellung des Komplexes 28 wurde durch die Reaktion von tert.-Butylisonitril im Überschuß mit 1d oder mit [Wl₂(CO)₄]₂ bei 60°C versucht. Die Reaktion wurde solange fortgesetzt, bis keine CO-Absorptionsbanden mehr im IR-Spektrum zu erkennen waren. Der danach erhaltene hellgelbe Komplex war 31, der bereits bekannt ist⁸⁶⁾, und nicht 28. Bei seiner beschriebenen Darstellung wird erwähnt, daß Komplexe des Typs MHal₂(CntBu)₅ nicht beobachtet wurden. Dieses stimmt sicherlich, weil die Darstellungsweise der zu 31 analogen Komplexe keine milde ist; ausgehend von M(CO)₆ wird bei 20°C durch Zugaben von Halogen und darauf von Isonitril im Überschuß der Komplextyp erhalten. Zur Darstellung der Komplexe 27 und 28 sind also offensichtlich exakte Temperaturkontrolle und genau eingehaltene Konzentrationen notwendig. Durch Vermeiden von Überschuß an Isonitril können eventuell die Komplexe 27 und 30 wie die analogen Molybdänverbindungen gezielt synthetisiert werden. 30 wird möglicherweise isolierbar, wenn bei niedriger Temperatur, etwa bei 40°C, gearbeitet wird, oder wenn man die Reaktion abbricht, bevor alle Carbonylkomplexe umgesetzt worden sind. Dadurch sollten die harten Reaktionsbedingungen, die zur Verdrängung des Iodliganden führen, vermieden werden. Es sei erwähnt, daß auch der zweite Iodligand mit Isonitril-Überschuß bei erhöhter Temperatur verdrängt werden kann. Dabei wird der Komplex [W(CntBu)₇](PF₆)₂⁸⁶⁾ erhalten. An der Substitution auch der Iodliganden zeigt sich die Substitutionsfähigkeit der Isonitrile, die so die Ionisierung der Komplexe bewirken. Diese Reaktionen sind eine Möglichkeit für die Iodliganden, dem

sterischen Druck der benachbarten Isonitrilgruppen auszuweichen.

Die IR-Spektren der Komplexe 25 - 26 und 29 - 31 sind in Tabelle 25 angegeben. Die Verbindungen weisen in der Regel so viele CO-Absorptionsbanden auf, wie CO-Gruppen im Molekül vorhanden sind. Die Anzahl der CN-Absorptionsbanden entspricht hingegen nicht immer der Zahl der enthaltenen Isonitrilliganden, und die Banden sind oft verbreitert. Die CO-Frequenzen liegen bei höheren Wellenzahlen als die vergleichbarer nicht Isonitril-haltiger Carbonylkomplexe. Dies wird durch die Konkurrenz der CNtBu- und der CO-Liganden um die π -Elektronen bedingt. Die Verbindung 26 zeigt im Isonitril-Bereich andere Bandenlagen als das beschriebene Spektrum, das an einer Nujol-Verreibung der Substanz aufgenommen worden ist ³¹⁾. Die Daten der bekannten Verbindung 31 stimmen mit dem Literaturwert überein ⁸⁶⁾.

Die ^1H -NMR-Daten der Komplexe 25 - 26 und 29 - 31 sind in Tabelle 26 aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen für die Methylprotonen der Isonitrilgruppen befinden sich in einem engen δ -Bereich und erscheinen als Singuletts oder als Triplets mit einer kleinen Kopplungskonstante. In den Spektren der Verbindungen 25, 26 und 31 wurde die ^{14}N - ^1H -Kopplung mit $^3J(\text{N,H}) = 2 \text{ Hz}$ beobachtet. Diese tritt auch an tert.-Butylisonitril auf ⁸⁷⁾, während sie an Komplexen nicht immer meßbar ist ⁸⁸⁾. Die Resonanzen des PMe_3 -Liganden in dem Komplex 29 weichen nicht von den Vergleichswerten der Komplexe 6 ab.

Einige Eigenschaften der Komplexe 25 - 26 und 29 - 31, die Schmelzpunkte, das Zersetzungsverhalten und die Farben, sind in Tabelle 27 wiedergegeben. Der Komplex 25 wurde nur ölig erhalten und zeigt bei der angegebenen Temperatur seine Zersetzung. Die ionische Verbindung 31 besitzt einen hohen Schmelzpunkt. Die Komplexe 26, 29 und 30 zeigen Schmelzpunkte, die in den Erwartungsbereichen der Komplextypen IVa und IVb liegen.

Tabelle 25: IR-Daten der Komplexe 25 - 26 und 29- 31
(ν und δ_r in cm^{-1})

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12}			
	ν (CNTBu)		ν (CO)	
<u>26</u>	2160s 2125s		1976 st	1920 m
<u>29</u>	2163m 2121m		1961sst 1905st	1888 m
Komplex	Lösungsmittel: CHCl_3			
	ν (CNTBu)		ν (CO)	
<u>25</u>	2205Sch 2185m 2173Sch 2152Sch		2047st 1980sst 1951m	
<u>26</u>	2168 st 2152st 2130st		1977st 1917 m	
<u>29</u>	2178 m 2134 m		2037ss 1960 st 1884m	
<u>30</u>	2155stb		1956mb	
<u>31</u>	2126 m			
Komplex	in KBr			
	ν (CNTBu)		ν (CO)	$\delta_r(\text{EMe}_3)$
<u>26</u>	2129 st b		1968m 1907m	
<u>29</u>	2168 st 2143 st		1953sst 1888st	956m
<u>31</u>	2122 st			

Tabelle 26: ^1H -NMR-Daten der Komplexe 25-26 und 29-31
(δ in ppm, J in Hz, int.TMS)

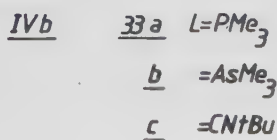
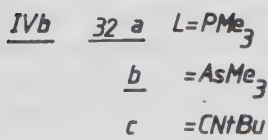
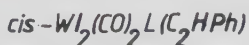
Komplex	Lösungsmittel: C_6H_6		CHCl_3	
	δ (CNTBu)	J	δ (CNTBu)	J
<u>25</u>	1,00 T	2,0	1,54 T	2,0
<u>26</u>	1,41 T	2,0	1,89 T	2,0
<u>29</u>	1,01 S		1,58 D 9,6	
<u>30</u>	1,29 S		1,53 S	
<u>31</u>	1,36 S		1,57 S	
			1,53 T	2

Tabelle 27: Eigenschaften der Komplexe 25-26 und 29-31
(Temperaturangaben in °C, Schmp.u.Zers.)

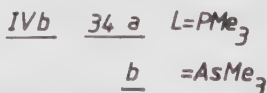
Komplex	Farbe	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt
<u>25</u>	gelb	70	--
<u>26</u>	orange	115	165 - 166
<u>29</u>	gelb	100	138 - 144
<u>30</u>	gelbbraun	105	136 - 140
<u>31</u>	hellgelb	175	184 - 185

3.3. Acetylenkomplexe

Mehrfachbindungssysteme sind Lewis-Basen, die im Prinzip zur CO-Substitution an Carbonylkomplexen eingesetzt werden können⁸⁹⁾. Bei ersten Versuchen dieser Art mit Verbindungen des Typs IV wurden Aceto- und Penzonitril, Cycloooktatrien, Cyclododekatrien, Norbornadien sowie Phenylacetylen und Acetylen verwendet. Der Komplex 1a konnte dabei unersetzt in den Nitrilen gelöst werden und zersetzte sich erst bei höherer Temperatur als 20°C solcher Lösungen, aus denen dann keine stabilen Nitrilkomplexe erhalten wurden. Die Olefine zeigten bis 60°C keine Reaktion mit den Verbindungen 1a oder 1b, die sich dabei zersetzten. Phenylacetylen und Acetylen reagierten sehr gut bei 20°C mit den Tetracarbonylkomplexen der Typen II und IV. Bei diesen Reaktionen wurden die isomeren Komplexe 32 und 33 und die Acetylenkomplexe 34 erhalten. Die Bezeichnungen cis und trans der folgenden Formeln beziehen sich auf die Stellungen der CO-Liganden zueinander.



Die Komplexe 32 und 33 konnten durch Reaktionen von Phenylacetylen mit den Verbindungen 1a, 1b und 1d dargestellt werden. Die Substitutionen zeigten sich an den Farbvertiefungen der zuvor gelben Reaktionslösungen nach dunkelbraun. Dabei entstanden die Isomere 32 und 33 nebeneinander. Trotz Variation der Reaktionstemperatur, des Lösungsmittels und der Konzentrationen der Reaktionspartner wurden die cis-Komplexe 32 jedesmal in wesentlich größerer Menge erhalten als die trans-Komplexe 33. Bei Reaktionstemperaturen unterhalb von 0°C traten keine trans-Isomere auf. Bei höherer Temperatur war es nicht möglich, die Isomere ineinander umzuwandeln. Diese Versuche führten zur Zersetzung der Komplexe. 32a, 32b, 33a und 33b konnten vollständig charakterisiert werden. Ein FD-Massenspektrum von 32a und eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung von 33a ergaben übereinstimmende Werte und bewiesen neben den Analysenwerten die gleichen Zusammensetzungen dieser Isomere. 32c konnte nicht analysenrein und 33c nicht in ausreichender Menge gewonnen werden, um die Charakterisierung vollständig durchzuführen. Außer den Verbindungen 32 und 33 enthielten die Reaktionslösungen weitere Komplexe, wie NMR-spektroskopisch erkennbar war, denn es traten zum Beispiel weitere Signale für die EMe_3 -Liganden der Komplexe auf. Es gelang nicht, diese Verbindungen ebenfalls zu isolieren, da sie nur in geringer Menge auftraten. Phenylacetylen reagierte ebenfalls mit den Komplexen II, 1c, den Bromokomplexen 2 und den Chlorokomplexen 3 und 4, die labiler sind als die oben genannten Ausgangsverbindungen. Dabei verliefen die Reaktionen in Substanz mit den Komplexen des Typs II exotherm. Die Komplexe zersetzten sich jedoch in allen diesen Fällen (s. unten).



Die Reaktionen mit Acetylen gelangen, indem das Gas durch Lösungen der Verbindungen 1a oder 1b geleitet wurde. Dabei konnten nur cis-Komplexe identifiziert und isoliert werden. Die Acetylenverbindungen 34 zersetzten sich in Lösung rascher als die Phenylacetylenverbindungen 32 und 33. Sie konnten jedoch unterhalb von 0°C kristallisiert werden. 34a wurde

vollständig charakterisiert. 34b konnte nicht in ausreichender Menge analysenrein gewonnen werden.

Zersetzungsreaktionen verliefen unter Bildung von Komplexen des Typs IvA (6a,6c,6f), von blauen Wolframhalogenid-Niederschlägen und vermutlich von Oligomeren des Phenylacetylen oder Acetylen. Die osmotrische Molekulargewichtsbestimmung einer Probe der Phenylacetylenoligomere ergab die mittlere Molmasse 3095 entsprechend etwa 30 Formeleinheiten an Phenylacetylen. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte addierten sich jedoch nicht ganz zu 100%. Die Proben enthielten kein Iod oder Halogen und kein Wolfram, so daß entweder die Fehler der C-H-Analysen oder ein Sauerstoffgehalt die restlichen Prozente ausmachen. Die Reaktion von $[\text{W}(\text{CO})_4]_2$ in Tetrachlorkohlenstoff mit Acetylen zeigte, daß auch Benzol gebildet wird, das neben weiteren Substanzen, die NMR-Resonanzsignale im Methylbereich aufwiesen, vorlag.

Die Verbindungen 32 - 34 wurden säulenchromatographisch getrennt oder gereinigt. Dabei diente Kieselgel als stationäre Phase und Benzol als Laufmittel. Der Vorlauf der Trennungen enthielt in der Regel organische Verbindungen und Komplexe des Typs IvA. Die Hauptfraktionen bestanden aus den Komplexen 32 und 34, und eine schwer eluierbare Fraktion enthielt schließlich die Komplexe 33. Am Säulenkopf blieben weniger lösliche organische Verbindungen zurück. Alle Trennungen von Reaktionsgemischen hatten nur die Isolierung der metallorganischen Komponenten zum Ziel.

Einige Eigenschaften der Komplexe 32-34, die Farben, das Zersetzungsverhalten und die Schmelzpunkte sind in Tabelle 28 aufgeführt. Die cis-Verbindungen sind gelb oder gelbgrün und die trans-Verbindungen intensiv grün. Die Komplexe 32 und 34 sind weniger temperaturbeständig als 33. 32c, 34a und 34b verkohlen ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen. Die trans-Komplexe besitzen Schmelzpunkte bei höherer Temperatur als die cis-Komplexe. Der Beginn der irreversiblen Farbvertiefung ist hilfreich zur Abschätzung der thermischen Stabilitäten dieser Komplexe. Die Verbindungen 32 sind wesentlich besser in Benzol löslich als die Komplexe 33 und 34. Letztere lösen sich in Cyclohexan sehr wenig.

Die IR-Daten der Komplexe 32 - 34 sind in Tabelle 29 angegeben. Die cis-Komplexe besitzen zwei ν -CO-Absorptionsbanden, die trans-Komplexe eine sehr schwache und eine sehr starke Bande, was zu der Strukturunterscheidung der Isomere führt. Die Lage der ν -CO-Frequenzen oberhalb von 2000 cm^{-1} ist sehr hoch im Vergleich zu den weiter vorne beschriebenen Komplexen des Typs IVb. Es gibt bisher keine vergleichbaren Dicarbonylkomplexe. Monocarbonyl-Acetylen-Komplexe sind bekannt und besitzen CO-Frequenzen bei 1960 cm^{-1} ⁹⁰⁻⁹³). Die Absorptionen der Streckschwingung der C-C-Dreifachbindung treten in den Spektren der Verbindungen 32-34 nicht auf. An einigen Acetylenkomplexen wurden diese Schwingungen ebenfalls nicht beobachtet ^{90,91}). Dabei ist an einer Verbindung eine C-C-Bindungslänge des Acetylens von 129 pm festgestellt worden (C_2H_2 $120,4\text{ pm}$, C_2H_4 $133,4\text{ pm}$) ⁹¹), was mehr der Bindungslänge des Ethylens entspricht. An anderen Komplexen wird eine solche Schwingung jedoch an einer Bande bei etwa 1720 cm^{-1} erkannt ^{92,93}). In den Spektren von KBr-Preßlingen der vorliegenden Komplexe können alle weiteren Banden Schwingungen der EMe_3 - oder CNTBu -Liganden oder Phenylsubstituenten zugeordnet werden, denn sie treten in den Spektren der Komplexe des Typs IVa, die kein Acetylen enthalten, ebenfalls auf. Allein im Falle des Komplexes 34a wird eine zusätzliche Bande bei einer Frequenz von 1015 cm^{-1} gefunden. Diese liegt außerhalb des Bereichs der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen. Die Gerüstschwingungen der Phenylsubstituenten erscheinen lagekonstant und nicht abweichend von denen anderer Phenylverbindungen ⁸¹). Die S_r -(EMe_3)-Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 29 ebenfalls angegeben.

Tabelle 30 gibt die ^1H -NMR-Daten der Komplexe 32-34 wieder. Die Resonanzen der EMe_3 - und CNTBu -Liganden der cis-Komplexe 32 und 34 erscheinen im erwarteten Bereich der δ -Skala (vgl. S.27 und 68), aber die der trans-Komplexe sind zu höherem Feld verschoben. Den Phenylsubstituenten in den Komplexen 32 und 33 sind wenig aufgelöste Multipletts bei 7-8 ppm zuzuordnen. Für die Wasserstoff-Resonanzen der Phenylacetylen- und Acetylenliganden werden chemische Verschiebungen bei 12-14ppm gemessen. In Abbildung 7 erkennt man zwei Signale gleicher Intensität für die nicht äquivalenten Wasserstoffsubstituenten des Acetylenliganden der Verbindung 34a und ein Dublett für die PMe_3 -Gruppe. Die folgenden Acety-

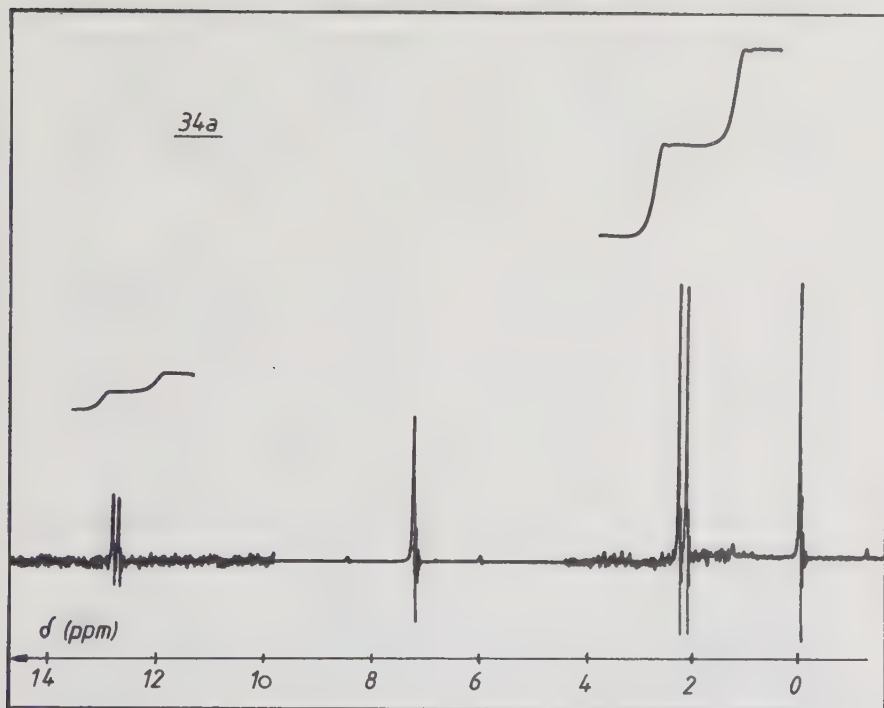


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $\text{WI}_2(\text{CO})_2\text{PMe}_3(\text{C}_2\text{H}_2)$ 34a
(in Benzol, int. TMS)

lenverbindungen zeigen ähnlich tiefe chemische Verschiebungen für die Wasserstoff-Substituenten ihrer Acetylenliganden wie 32-34:
 $\text{M}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}-\text{NEt}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ ($\text{M}=\text{Mo}$ $\delta(\text{H})=12,3$ ppm; $\text{M}=\text{W}$ $\delta(\text{H})=13,1$ ppm ⁹⁰),
 $\text{WCp}(\text{CO})\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_2)$ ($\delta(\text{H})=12,54$ und $11,97$ ppm ⁹¹) und
 $\text{Mo}(\text{CO})[\text{S}_2\text{Pi}-\text{Ph}_2]_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ ($\delta(\text{H})=12,3$ ppm ⁹²). In diesen Verbindungen wird Acetylen für einen 4-Elektronen-Donor gehalten, und den Komplexen werden 18 Valenzelektronen zugeordnet. Die Bindung wird in Analogie zu Cyclopropen als aromatisches 2π -System formuliert. Diese Komplexe unterscheiden sich damit deutlich von den Verbindungen $\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_2)$, in denen der Acetylenligand als 4-Elektronen-Donor verbrückend auftritt. Die δ -Werte für die Wasserstoff-Substituenten des Acetylens betragen dabei für $\text{M}=\text{Mo}$ 4,67 ppm, für $\text{M}=\text{W}$ 3,89 ppm ^{94,95}). Die oben genannten Verbindungen

unterscheiden sich weiter von den Komplexen $\text{MoCp}_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ ($\delta(\text{H})=7,68$ ppm)⁹⁶⁾ und $\text{CrCp}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_2)$ ($\delta(\text{H})=5,97$ und $7,00$ ppm)⁹³⁾, in denen Acetylen als 2-Elektronen-Donor auftritt. Die verschiedenen Bindungstypen des Acetylenliganden sind so unterscheidbar. Anhand der Daten dieser Vergleichskomplexe kann man annehmen, daß Phenylacetylen und Acetylen in den Komplexen 32 - 34 als 4-Elektronen-Donoren gebunden sind und die Komplexe damit 18 Valenzelektronen besitzen.

Die Existenz stabiler cis- und trans-Isomere 32 und 33 spricht dafür, daß die Phenylacetylenkomplexe keine fluktuierenden Ligandensphärenbesitzen. In der Regel ist die cis-Stellung der CO-Liganden zueinander begünstigt, da sie dann wenig um die π -Elektronendichte konkurrieren. Das Entstehen der trans-Komplexe wird möglicherweise durch den sterischen Einfluß des Phenylsubstituenten des Phenylacetylens hervorgerufen. Vermutlich werden die verschiedenen Acetylenliganden erst als 2-Elektronen-Donoren und im zweiten Substitutionsschritt als 4-Elektronen-Donoren gebunden. Der Verlauf dieses zweiten Reaktionsschrittes kann von sterischen Einflüssen abhängen. Auch die Reaktionstemperatur kann den Verlauf beeinflussen. Da die cis- und trans-Isomere anscheinend nicht in einem Gleichgewicht miteinander stehen, kann ihre Bildung kinetisch kontrolliert sein. Bei tiefer Temperatur wird der Komplex, der langsamer gebildet wird, nur in sehr kleiner Ausbeute zu erhalten sein. Der intramolekulare Reaktionsschritt sollte nur wenig von den Konzentrationen der Reaktionspartner und dem Lösungsmittel abhängen. Es ist möglich, daß die trans-Komplexe aus diesen Gründen unterhalb von 0°C nicht entstanden, und die cis-Komplexe auch bei höherer Temperatur in wesentlich größerer Ausbeute erhalten werden als jene.

Tabelle 28: Eigenschaften der Komplexe 32-34
(Temperaturangaben in °C, Schmp. u. Zers.)

Komplex	Farbe	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt
<u>32a</u>	gelbgrün	80	100 - 102
<u>32b</u>	gelbgrün	75	105 - 110
<u>32c</u>	dunkelgrün	100	--
<u>33a</u>	grün	100	125 - 129
<u>33b</u>	grasgrün	130	140 - 143
<u>33c</u>	grün	--	105 - 110
<u>34a</u>	gelb	60	--
<u>34b</u>	gelb	40	--

Tabelle 29: IR-Daten der Komplexe 32 - 34
(ν und ν_r in cm^{-1})

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12}		CHCl_3	
	$\nu(\text{CNtBu})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CNtBu})$	
<u>32a</u>		2059m 1993st		2060m 2001st
<u>32b</u>		2054m 1995st		2056m 1998st
<u>32c</u>	2197m b	2068st 2013st	2203m	2069sst 2018st
<u>33a</u>		2011		2013
<u>33b</u>		--		1978b
<u>33c</u>	--	--	2191Sch 2170m	2015m
<u>34a</u>		2064s 2006s		2063st 2007sst
<u>34b</u>		--		2063st 2007sst

Komplex	in KBr		
	$\nu(\text{CNtBu})$	$\nu(\text{CO})$	
<u>32a</u>		2046m 1986st	954s
<u>32b</u>		2050st 1982sst	903m
<u>32c</u>	2179m b	2068m 2062st	
<u>33a</u>		2050ss 1995sst	949m
<u>33b</u>		2056ss 1987sst	903m
<u>33c</u>	2192m 2175st	1999Sch 1993sst	
<u>34a</u>		2051st 2046st 1997sst 1991sst	951m 945Sch
<u>34b</u>		2079 s 2054 m 1999 st 1996Sch	903m 893Sch

Tabelle 30: ^1H -NMR-Daten der Komplexe 32 - 34
(δ in ppm, J in Hz, int. TMS)

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_6			CHCl_3			CDCl_3	
	$\delta(\text{EMe}_3)$	J	$\delta(\text{CNTBu})$	$\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{EMe}_3)$	J	$\delta(\text{CNTBu})$	$\delta(\text{CPh})$
<u>32a</u>	1,64 D	9,0		12,54 S	2,17 D	8,6		7,5-8,0 Mu
<u>32b</u>	1,50 S			12,43 S	2,00 S			7,4-7,9 Mu
<u>32c</u>			1,23 S	13,27 S			1,71 S	--
<u>33a</u>	0,67 D	9,0		13,03 S	1,46 D	9,8		7,5-7,9 Mu
<u>33b</u>	0,74 S			--	1,26 S			7,3-7,7 Mu
<u>33c</u>			0,70 S	--			1,30 S	--
<u>34a</u>	1,55 D	9,0		12,77 S 12,57 S	2,18 D	8,8		
<u>34b</u>	1,46 S			--	2,00 S			

4. Reaktivität der Halogenliganden

In Halogenokomplexen bieten die Halogenliganden weitere Möglichkeiten zu Reaktionen. Das Carbonylcobaltat $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ kann zum Beispiel mit dem Bromokomplex $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ unter NaBr -Eliminierung zu dem Zweikernkomplex $(\text{CO})_5\text{Mn-Co}(\text{CO})_4$ umgesetzt werden ⁷⁹⁾. So bestand die Möglichkeit, diese reaktiven Liganden zu nutzen, um zu mehrkernigen Komplexen zu gelangen. Dazu wurden Verbindungen der Typen IV und IVa mit Carbonylmethylallaten oder Metallcarbonylen in verschiedenen Reaktionen eingesetzt. Diese Versuche sind in Tabelle 31 zusammengefaßt. Dort sind die Reaktionspartner und die identifizierten oder charakterisierten Verbindungen aufgeführt. Nicht identifiziert blieben vielfach Gemische halogener Komplexe. Ihr Gehalt an Metallen und Halogenen wurde qualitativ nachgewiesen. Anionische Komplexe konnten an CO -Absorptionen im IR-Spektrum bei $1800 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ erkannt werden.

Für die meisten Versuche diente 1a als Ausgangsverbindung. Dabei führten alle Reaktionen mit den Komplexen $\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{PPN}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und auch mit Na-K-Legierung zu $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$,

Tabelle 28: Eigenschaften der Komplexe 32-34
(Temperaturangaben in °C, Schmp. u. Zers.)

Komplex	Farbe	Beginn der Farbvertiefung	Schmelzpunkt
<u>32a</u>	gelbgrün	80	100 - 102
<u>32b</u>	gelbgrün	75	105 - 110
<u>32c</u>	dunkelgrün	100	--
<u>33a</u>	grün	100	125 - 129
<u>33b</u>	grasgrün	130	140 - 143
<u>33c</u>	grün	--	105 - 110
<u>34a</u>	gelb	60	--
<u>34b</u>	gelb	40	--

Tabelle 29: IR-Daten der Komplexe 32 - 34
(ν und ρ_r in cm^{-1})

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12}		CHCl_3	$\nu(\text{CO})$
	$\nu(\text{CNTBu})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CNTBu})$	
<u>32a</u>		2059m 1993st		2060m 2001st
<u>32b</u>		2054m 1995st		2056m 1998st
<u>32c</u>	2197m b	2068st 2013st	2203m	2069sst 2018st
<u>33a</u>		2011		2013
<u>33b</u>		--		1978b
<u>33c</u>	--	--	2191Sch 2170m	2015m
<u>34a</u>		2064s 2006s		2063st 2007sst
<u>34b</u>		--		2063st 2007sst

Komplex	in KBr		$\rho_r(\text{EMe}_3)$
	$\nu(\text{CNTBu})$	$\nu(\text{CO})$	
<u>32a</u>		2046m 1986st	954s
<u>32b</u>		2050st 1982sst	903m
<u>32c</u>	2179m b	2068m 2062st	
<u>33a</u>		2050sst 1995sst	949m
<u>33b</u>		2056sst 1987sst	903m
<u>33c</u>	2192m 2175st	1999Sch 1993sst	
<u>34a</u>		2051st 2046st 1997sst 1991sst	951m 945Sch
<u>34b</u>		2079 s 2054 m 1999 st 1996Sch	903m 893Sch

Tabelle 3o: ^1H -NMR-Daten der Komplexe 32 - 34
(δ in ppm, J in Hz, int. TMS)

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_6			CHCl_3			CDCl_3	
	$\delta(\text{EMe}_3)$	J	$\delta(\text{CntBu})$	$\delta(\text{CoCH})$	$\delta(\text{EMe}_3)$	J	$\delta(\text{CntBu})$	$\delta(\text{CoCPh})$
<u>32a</u>	1,64 D	9,0		12,54 S	2,17 D	8,6		7,5-8,0 Mu
<u>32b</u>	1,50 S			12,43 S	2,00 S			7,4-7,9 Mu
<u>32c</u>			1,23 S	13,27 S			1,71 S	--
<u>33a</u>	0,67 D	9,0		13,03 S	1,46 D	9,8		7,5-7,9 Mu
<u>33b</u>	0,74 S			--	1,26 S			7,3-7,7 Mu
<u>33c</u>			0,70 S	--			1,30 S	--
<u>34a</u>	1,55 D	9,0		12,77 S 12,57 S	2,18 D	8,8		
<u>34b</u>	1,46 S			--	2,00 S			

4. Reaktivität der Halogenliganden

In Halogenokomplexen bieten die Halogenliganden weitere Möglichkeiten zu Reaktionen. Das Carbonylcobaltat $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ kann zum Beispiel mit dem Bromokomplex $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ unter NaBr -Eliminierung zu dem Zweikernkomplex $(\text{CO})_5\text{Mn-Co}(\text{CO})_4$ umgesetzt werden ⁷⁹⁾. So bestand die Möglichkeit, diese reaktiven Liganden zu nutzen, um zu mehrkernigen Komplexen zu gelangen. Dazu wurden Verbindungen der Typen IV und IVa mit Carbonylmetallaten oder Metallcarbonylen in verschiedenen Reaktionen eingesetzt. Diese Versuche sind in Tabelle 31 zusammengefaßt. Dort sind die Reaktionspartner und die identifizierten oder charakterisierten Verbindungen aufgeführt. Nicht identifiziert blieben vielfach Gemische halogener Komplexe. Ihr Gehalt an Metallen und Halogenen wurde qualitativ nachgewiesen. Anionische Komplexe konnten an CO -Absorptionen im IR-Spektrum bei $1800 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ erkannt werden.

Für die meisten Versuche diente 1a als Ausgangsverbindung. Dabei führten alle Reaktionen mit den Komplexen $\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{PPN}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und auch mit Na-K -Legierung zu $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$,

das mit Ausbeuten über 50% isoliert werden konnte. Das Dianion $\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$ wurde teilweise zu Carbonylmolybdaten und teilweise zu Molybdänhexacarbonyl umgesetzt. Das Metallcarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde bei 20°C in Kobaltiodide und den Mehrkernkomplex $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ umgewandelt, der dabei unter milden Bedingungen entstand ⁹⁷⁾. Das Quecksilberkobaltat $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ wurde von 1a zu Hg- und Co-Iodiden halogeniert. 1a setzte sich vollständig mit $\text{PPN}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ zu den Komplexen $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ und $\text{PPN}^+[\text{CoI}_2(\text{CO})_3]^-$ 35 um.



35

Da die unlösliche Verbindung 35 dabei ausfiel, $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ jedoch in Lösung blieb, konnten die beiden Komplexe gut getrennt und mit nahezu 100% Ausbeute erhalten werden. Die Darstellung des zu 35 isoelektronischen Eisenkomplexes $\text{FeI}_2(\text{CO})_4$ aus Eisenpentacarbonyl und Iod ist schon lange bekannt ^{41,42)}. Kobalt- und Nickelcarbonyle reagieren jedoch mit Halogenen unter Bildung der Salze MHal_2 und von Kohlenmonoxid und eignen sich nicht zur Darstellung von Halogenocarbonylkomplexen ⁹⁸⁾. Die folgenden Verbindungen sind bisher beschrieben worden: $\text{CoI}(\text{CO})_4$ ⁹⁹⁾, $\text{CoHal}(\text{CO})_2\text{L}$, $\text{CoHal}(\text{CO})\text{L}_2$ ¹⁰⁰⁾ und $\text{CoHal}_2(\text{NO})(\text{PET}_3)_2$ ¹⁰¹⁾. Verbindungen wie $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ sind stark oxidationsempfindlich. Sie können jedoch durch Austausch der Kalium- gegen PPN-Kationen stabilisiert werden ^{97,102,103)}. Die Verbindung 35 erwies sich im festen Zustand aufgrund der Stabilisierung durch die sperrigen PPN-Kationen als wenig oxidationsempfindlich. Auch die Reaktion der Manganverbindung $\text{PPN}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ mit 1a verlief unter Iodierung des Mangankomplexes. Dabei wurde das zu 35 analoge $\text{PPN}[\text{MnI}_2(\text{CO})_4]$ IR-spektroskopisch identifiziert ^{103,104)}. Daneben lagen weitere Iodomangankomplexe und eine nicht identifizierte PPN-Wolframverbindung vor. Bei der Reaktion von 6c mit $\text{PPN}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ entstand ebenfalls $\text{PPN}[\text{MnI}_2(\text{CO})_4]$. Die Umsetzung von 1a mit Na-K-Legierung führte neben den Alkalimetalliodiden zu den Komplexen $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ und $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$. Letzteres kann aus 6a entstanden sein, das sich bei der Zersetzung von 1a bildet.

Bei der Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit 1a im Verhältnis 1:1 wurden Gemische iodierter Ru- und W-Verbindungen erhalten. Die Zusammensetzungen der Gemische waren empfindlich von der Reaktionstemperatur abhängig, die in dem Temperaturbereich 40°C - 80°C variiert wurde. Die Bildung eines ver-

mutlich Halogen-verbrückten Ru-W-Komplexes konnte nicht reproduziert werden. Die heterogene Reaktion von $K[FeCp(CO)_2]$ mit dem Stibankomplex $WI_2(CO)_3(SbMe_3)_2$ 6f bei $20^\circ C$ ergab ein Komplexgemisch, aus dem chromatographisch der neue Eisenkomplex $FeCpI(CO)SbMe_3$ 36 isoliert werden konnte. Daneben fielen $Fe_2Cp_2(CO)_4$ und Gemische nicht identifizierter Eisen- und Wolframverbindungen an.



36

Alle diese Reaktionen führten nicht zu neuen Mehrkernkomplexen. Die Verbindungen der Typen IV und IVa spalteten mit besonderer Leichtigkeit Halogen ab undkehrten unter CO-Aufnahme zur Koordinationszahl 6 zurück. Dabei wurden ihre Reaktionspartner unter CO-Substitution halogeniert. Es gelang nicht, die Halogenokomplexe durch Carbonylmetallate nukleophil zu substituieren wie in dem zu Anfang genannten Reaktionsbeispiel. Es ist möglich, daß der Einsatz von Halogenidfängern, die kein Kohlenmonoxid freisetzen, wie $AlCl_3$ oder BF_3 , in Gegenwart von nukleophilen Reaktionspartnern zu Substitutionsverbindungen führt ⁷⁹.

Tabelle 31: Versuche zur Reaktivität der Halogenliganden

Halogenokomplex	Reaktionspartner	identifizierte Verbindungen
<u>1a</u>	$Na_2[Mo_2(CO)_{10}]$	$Mo(CO)_6$, $W(CO)_5PMe_3$
<u>1a</u>	$Co_2(CO)_8$	$Co_4(CO)_{12}$, $W(CO)_5PMe_3$
<u>1a</u>	$Hg[Co(CO)_4]_2$	$W(CO)_5PMe_3$
<u>1a</u>	$PPN[Co(CO)_4]$	$PPN[CoI_2(CO)_3]$ <u>35</u> , $W(CO)_5PMe_3$
<u>1a</u>	$NaK_{2,8}$	$W(CO)_4(PMe_3)_2$, $W(CO)_5PMe_3$
<u>1a</u>	$Ru_3(CO)_{12}$	--
<u>1a</u>	$PPN[Mn(CO)_5]$	$PPN[MnI_2(CO)_4]$
<u>1a</u>	$Mepy[WI(CO)_5]$	$Mepy[WI_3(CO)_3PMe_3]$ <u>22b</u> , $W(CO)_6$, $W(CO)_5PMe_3$
<u>1a</u>	$Mepy[CrI(CO)_5]$	$Mepy[WI_3(CO)_3PMe_3]$ <u>22b</u> , $Cr(CO)_6$
<u>6c</u>	$PPN[Mn(CO)_5]$	$PPN[MnI_2(CO)_4]$
<u>6c</u>	$K_2[Cr(CO)_5]$	$W(CO)_4(PMe_3)_2$, $W(CO)_5PMe_3$, $Cr(CO)_6$
<u>6f</u>	$K[FeCp(CO)_2]$	$FeCpI(CO)SbMe_3$ <u>36</u> , $Fe_2Cp_2(CO)_4$

5. NMR- und Strukturuntersuchungen

Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie stand als weitere Meßmethode zur Verfügung. Von den meisten in dieser Arbeit dargestellten Phosphan-substituierten Komplexen konnten daher ^{31}P -NMR-Spektren angefertigt werden. Die Daten dieser Spektren sind in Tabelle 32 wiedergegeben. Sie ergänzen die Informationen der ^1H -NMR- und IR-Spektren und wurden zum Teil schon zur Diskussion herangezogen (s.S.47-48). An Kristallen des Iodokomplexes 1a wurde im Arbeitskreis eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt ¹⁰⁵⁾. Abbildung 8 zeigt zwei verschiedene Ansichten der Kristallstruktur des Moleküls. Die kristallographischen Angaben und die Daten der Struktur sind zu Ende des zweiten Abschnittes und in den Tabellen 33-36 zusammengefaßt. ^1H -NMR-Spektren konnten von den ausgewählten Komplexen 2a, 7a und 24b auch bei variabler Temperatur angefertigt werden. Diese Spektren versprachen, einen indirekten Beweis für das nicht-starre Verhalten der Komplexe der Typen IV, IVa und IVb zu liefern. Abbildung 9 gibt diese Spektren wieder, und die auftretenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 37 angegeben.

5.1. ^{31}P -Kernresonanzspektren

Die erhaltenen Daten der ^{31}P -NMR-Spektren können mit denen der nicht Halogen-haltigen Carbonylkomplexe der allgemeinen Formel $\text{M}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ und denen der unkoordinierten Liganden PMe_3 , PPh_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ verglichen werden ⁸⁵⁾ (vgl. Tab.32). Dabei werden Komplexe mit gleicher Anzahl an Phosphanliganden gegenübergestellt. Die Bereiche der chemischen Verschiebungen der ^{31}P -Resonanzen sind für diese Komplexe durch die Art der Metall-Zentralatome und die Art der Substituenten der Phosphane bestimmt. So besitzt Trimethylphosphan eine chemische Verschiebung von -62 ppm ¹⁰⁶⁾, Triphenylphosphan eine von -6,6 ppm ¹⁰⁷⁾ und Trimethylphosphit den Wert +141 ppm ⁸⁵⁾ (das negative Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung gegenüber dem Resonanzsignal von 85%iger Phosphorsäure). Wolframkomplexe zeigen Hochfeldverschiebung ihrer ^{31}P -Signale gegenüber denen der Molybdänkomplexe. Die Bindung der Phosphane als Liganden in diesen Komplexen bewirkt in der Regel eine chemische Verschiebung bei tieferem Feld, als sie die freien Liganden besitzen ⁸⁵⁾. Dieses ist für die vorliegenden

PMe_3 - und PPh_3 -Komplexe auch der Fall. Die P(OMe)_3 -Komplexe 18 zeigen abweichend Signale bei höherem Feld als der freie Ligand. Eine solche Abweichung wurde ebenfalls an einem beschriebenen Halogenokomplex beobachtet ¹¹⁾ (Vergleichsverbindungen ^{85,108}), theoretische Überlegungen ¹⁰⁹). Die verschiedenen Halogenliganden besitzen unterschiedlichen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der Verbindungen. Die Iodokomplexe zeigen eine höhere chemische Verschiebung, die Bromokomplexe eine nahezu gleiche und die Chlorokomplexe eine tiefere chemische Verschiebung ihrer ^{31}P -NMR-Signale in Bezug auf die der Vergleichsverbindungen. Die Arsan- oder Stibnliganden der Halogenverbindungen beeinflussen die chemischen Verschiebungen nur wenig.

Die Komplexe 1a, 2a und 5a des Typs IV weisen ein scharfes ^{31}P -NMR-Signal für den enthaltenen Trimethylphosphanliganden auf. Auch die Komplexe 6d, 7b, 7d, 8b, 15a, 16a, 17a, 17d, 19b, 19c, 20a, 21a, 22a, 22b und die Isomere 32a und 33a zeigen für ihren Phosphanliganden ein ^{31}P -Resonanzsignal, das in einigen Fällen verbreitert ist. Die ^1H -NMR- und IR-Spektren dieser Komplexe sind ebenfalls einfach und stimmen mit den ^{31}P -NMR-Spektren darin überein, daß sie keine Isomerengemische erkennen lassen. Nur die Komplexe 19b und 19c liegen als Isomerengemische vor, wie insbesondere in ihren IR-Spektren zu erkennen ist. Andere Komplexe, die ebenfalls nur einen Phosphanliganden tragen, besitzen in ihren ^{31}P -NMR-Spektren neben dem Hauptsignal ein weiteres, das intensitätsschwach und breit ist. Dabei lassen die ^1H -NMR- und IR-Spektren der Verbindungen 6b und 8d keine zusätzlichen Signale oder Banden erkennen, aber im Fall der P(OMe)_3 -Komplexe 18b und 18c weisen diese Spektren auf das Vorliegen von Isomerengemischen hin (vgl. S. 47-48). Eine weitere Anzahl von Komplexen des Typs Iva besitzt zwei Phosphanliganden. Diese zeigen in ihren ^{31}P -NMR-Spektren für verschiedenartige Phosphane auch verschiedene chemische Verschiebungen. Aber die Komplexe 6a, 7a, 8a und 18d, welche zwei gleiche Phosphanliganden tragen, zeigen neben einem intensitätsstarken auch ein intensitätsschwaches Signal, und diese liegen mit mehr als 240 Hz zu weit auseinander, um durch ^{31}P - ^{31}P -Kopplung hervorgerufen zu werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes 18d, der zwei Trimethylphosphitliganden trägt, zeigt ebenfalls ein schwaches Begleitsignal. Dieses kann auch in den Spektren der anderen Komplexe 18 erkannt werden. Die Komplexe mit zwei verschiedenen Phosphanliganden sind 18a und 19a, und hier erscheinen in den ^{31}P -NMR-Spektren für jeden Phosphan- oder Phosphitliganden mehrere Signale. Die Spektren der Verbindungen 23 und 24, die drei Trimethylphosphanliganden enthalten, sind sehr kompliziert. Es treten Signale mit verschiedenen Intensitäten und verschiedenen Breiten auf. Zum Teil liegen die Signale in einem Bereich von 10-20 Hz zusammen, so daß es sich um ^{31}P - ^{31}P -Kopplungen handeln kann. Diese Spektren bestätigen die Vermutung, daß Isomerengemische vorliegen, was auch für solche Spektren der zuvor besprochenen Komplexe gilt, welche unterschiedliche chemische Verschiebungen für einen Phosphanliganden zeigen. Die unterschiedlichen Signalbreiten deuten darauf hin, daß die Liganden sich schneller bewegen, als die ^{31}P -NMR-Spektroskopie unterschiedliche Positionen feststellen kann. An den Komplexen des Typs IV kann mit keiner der verwendeten spektroskopischen Methoden Isomerisierung erkannt werden.

Das Isotop ^{183}W besitzt einen Kernspin von 1/2 und koppelt mit dem Kernspin 1/2 des ^{31}P -Kerns. Das resultierende Dublett erscheint mit äquidistanten Signalen zu beiden Seiten des Hauptsignals, das den Phosphorkernen zuzuordnen ist, die nicht an das Isotop ^{183}W gebunden sind. Die Signalintensitäten verhalten sich dabei wie 1:11,5:1.¹¹⁰⁾ Die bisher untersuchten Wolframkomplexe zeigen Kopplungskonstanten im Bereich 150-300 Hz¹¹¹⁾. Im allgemeinen bestätigen diese Befunde die Theorien, welche die Werte der Kopplung von der σ -Elektronendichte abhängig erklären^{109,112)}. Es wird jedoch auch der Einfluß der π -Elektronendichte diskutiert, da zum Beispiel $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden mit einem guten π -Akzeptorvermögen große Werte der ^{183}W - ^{31}P -Kopplung in Wolframkomplexen aufweisen^{63,113)}. Ein größerer Wert dieser Kopplungskonstante soll eine kovalentere, stärkere und kürzere W-P-Bindung bedeuten¹⁰⁹⁾. Die Kopplungskonstanten, welche die Komplexe dieser Arbeit zeigen, sind in Tabelle 32 angegeben. Dabei ließen sich in der Regel nur für scharfe Signale Kopplungen vermessen. Die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Komplexe zeigen Werte, die im oberen Bereich der beobachteten Konstanten liegen. Auch der Pyridin-Komplex 20a, die Anionenkomplexe 22a und 22b und der Bromokomplex 2a weisen hohe Werte auf. Den höchsten Wert besitzt der trans-Phenylacetylen-Komplex 33a mit 303 Hz. Alle anderen beobachteten Kopplungskonstanten haben Werte im Bereich 150 - 200 Hz.

Tabelle 32: ^{31}P -NMR-Daten von Komplexen 1 - 33

und von Vergleichsverbindungen

[δ in ppm, ^1H -entkoppelte Spektren, $J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ in Hz, ext. 85%ige H_3PO_4]

Komplex	$\delta(\text{PMe}_3)$	J	Komplex	$\delta(\text{PMe}_3)$	J
1a	-62,2	156	23b	-25,5 sb	
2a	-41,6	229		-7,9 b	
5a	-50,5	164		-7,7 b	
6a	-51,5 b			-7,1 b	
	-40,1 s			+13,9 b	
7a	-34,2 b			+13,6 b	
	-24,5 s			+14,2 b	
8a	-22,2 b		23c	-16,3 s	
	-18,3 s			-2,8	
6b	-46,0 b			+18,8	
	-49,9 sb		24a	-62,4 s	
7b	-30,1 b	182		-61,8 s	
8b	-19,5 b			-46,4 b	
6d	-51,4 b			-29,0	165
7d	-30,3 b			-28,4	159
8d	-17,0 b		24b	-40,8 s	
	-20,8 sb			-40,3 s	
15a	-47,0			-39,7 s	
16a	-46,0			-36,3 sb	
17a	-39,7	180		-33,1 b	
17d	-41,4	191		-26,8 s	
18a	-56,7	155		-23,8 sb	
	-51,5 sb			-17,0	157
	+114,7 s	267 1)		-16,4	159
	+134,5 sb	1)	24c	-28,7 sb	
18b	+114,9	266 1)		-25,1	175
	+134,2 b	1)		-15,8 sb	
18c	+115,1	266 1)		-12,7 s	
	+129,2 sb	1)		-12,1 s	
18d	+115,0	268 1)		-10,2	152
	+130,5 sb	1)	32a	-38,0	181
19a	-54,7 b		33a	-49,6	303
	-59,3 s				
	-48,3 sb				
	+30,0 b	2)	Verbindung	85,106,107)	
19b	+32,4 b	2)		$\delta(\text{PR}_3)$	J
19c	+31,0 b	2)	PMe_3	-62	
19d	+21,5 b	2)	PPh_3	-6,6	
20a	-32,9	209	$\text{P}(\text{OMe})_3$	+141	
21a	-28,8		$\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$	-36,3	
22a	-32,7	208	$\text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$	+20,6	280
22b	-33,0	210	$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$	+137,3	398
23a	-39,5 sb		cis- $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$	-37,8	
	-19,7 b		trans- $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$	-32,5	
	-19,1 b				
	+4,6				
	+4,3				
	+4,0				

1) $\delta[\text{P}(\text{OMe})_3]$ 2) $\delta(\text{PPh}_3)$

Lösungsmittel vgl. S.137

Das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes 18d, der zwei Trimethylphosphitliganden trägt, zeigt ebenfalls ein schwaches Begleitsignal. Dieses kann auch in den Spektren der anderen Komplexe 18 erkannt werden. Die Komplexe mit zwei verschiedenen Phosphanliganden sind 18a und 19a, und hier erscheinen in den ^{31}P -NMR-Spektren für jeden Phosphan- oder Phosphitliganden mehrere Signale. Die Spektren der Verbindungen 23 und 24, die drei Trimethylphosphanliganden enthalten, sind sehr kompliziert. Es treten Signale mit verschiedenen Intensitäten und verschiedenen Breiten auf. Zum Teil liegen die Signale in einem Bereich von 10-20 Hz zusammen, so daß es sich um ^{31}P - ^{31}P -Kopplungen handeln kann. Diese Spektren bestätigen die Vermutung, daß Isomerengemische vorliegen, was auch für solche Spektren der zuvor besprochenen Komplexe gilt, welche unterschiedliche chemische Verschiebungen für einen Phosphanliganden zeigen. Die unterschiedlichen Signalbreiten deuten darauf hin, daß die Liganden sich schneller bewegen, als die ^{31}P -NMR-Spektroskopie unterschiedliche Positionen feststellen kann. An den Komplexen des Typs IV kann mit keiner der verwendeten spektroskopischen Methoden Isomerisierung erkannt werden.

Das Isotop ^{183}W besitzt einen Kernspin von 1/2 und koppelt mit dem Kernspin 1/2 des ^{31}P -Kerns. Das resultierende Dublett erscheint mit äquidistanten Signalen zu beiden Seiten des Hauptsignals, das den Phosphorkernen zuzuordnen ist, die nicht an das Isotop ^{183}W gebunden sind. Die Signalintensitäten verhalten sich dabei wie 1:11,5:1.¹¹⁰⁾ Die bisher untersuchten Wolframkomplexe zeigen Kopplungskonstanten im Bereich 150-300 Hz¹¹¹⁾. Im allgemeinen bestätigen diese Befunde die Theorien, welche die Werte der Kopplung von der σ -Elektronendichte abhängig erklären^{109,112)}. Es wird jedoch auch der Einfluß der π -Elektronendichte diskutiert, da zum Beispiel $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden mit einem guten π -Akzeptorvermögen große Werte der ^{183}W - ^{31}P -Kopplung in Wolframkomplexen aufweisen^{63,113)}. Ein größerer Wert dieser Kopplungskonstante soll eine kovalentere, stärkere und kürzere W-P-Bindung bedeuten¹⁰⁹⁾. Die Kopplungskonstanten, welche die Komplexe dieser Arbeit zeigen, sind in Tabelle 32 angegeben. Dabei ließen sich in der Regel nur für scharfe Signale Kopplungen vermessen. Die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Komplexe zeigen Werte, die im oberen Bereich der beobachteten Konstanten liegen. Auch der Pyridin-Komplex 20a, die Anionenkomplexe 22a und 22b und der Bromokomplex 2a weisen hohe Werte auf. Den höchsten Wert besitzt der trans-Phenylacetylen-Komplex 33a mit 303 Hz. Alle anderen beobachteten Kopplungskonstanten haben Werte im Bereich 150 - 200 Hz.

Tabelle 32: ^{31}P -NMR-Daten von Komplexen 1 - 33

und von Vergleichsverbindungen

[δ in ppm, ^1H -entkoppelte Spektren, $J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ in Hz, ext. 85%ige H_3PO_4]

Komplex	$\delta(\text{PMe}_3)$	J	Komplex	$\delta(\text{PMe}_3)$	J
<u>1a</u>	-62,2	156	<u>23b</u>	-25,5 sb	
<u>2a</u>	-41,6	229		-7,9 b	
<u>5a</u>	-50,5	164		-7,7 b	
<u>6a</u>	-51,5 b			-7,1 b	
	-40,1 s			+13,9 b	
<u>7a</u>	-34,2 b			+13,6 b	
	-24,5 s			+14,2 b	
<u>8a</u>	-22,2 b		<u>23c</u>	-16,3 s	
	-18,3 s			-2,8	
<u>6b</u>	-46,0 b			+18,8	
	-49,9 sb		<u>24a</u>	-62,4 s	
<u>7b</u>	-30,1 b	182		-61,8 s	
<u>8b</u>	-19,5 b			-46,4 b	
<u>6d</u>	-51,4 b			-29,0	165
<u>7d</u>	-30,3 b			-28,4	159
<u>8d</u>	-17,0 b		<u>24b</u>	-40,8 s	
	-20,8 sb			-40,3 s	
<u>15a</u>	-47,0			-39,7 s	
<u>16a</u>	-46,0			-36,3 sb	
<u>17a</u>	-39,7	180		-33,1 b	
<u>17d</u>	-41,4	191		-26,8 s	
<u>18a</u>	-56,7	155		-23,8 sb	
	-51,5 sb			-17,0	157
	+114,7 s	267 1)		-16,4	159
	+134,5 sb	1)	<u>24c</u>	-28,7 sb	
<u>18b</u>	+114,9	266 1)		-25,1	175
	+134,2 b	1)		-15,8 sb	
<u>18c</u>	+115,1	266 1)		-12,7 s	
	+129,2 sb	1)		-12,1 s	
<u>18d</u>	+115,0	268 1)		-10,2	152
	+130,5 sb	1)	<u>32a</u>	-38,0	181
<u>19a</u>	-54,7 b		<u>33a</u>	-49,6	303
	-59,3 s				
	-48,3 sb				
	+30,0 b	2)	Verbindung	85,106,107)	$\delta(\text{PR}_3)$
<u>19b</u>	+32,4 b	2)			J
<u>19c</u>	+31,0 b	2)	PMe_3		-62
<u>19d</u>	+21,5 b	2)	PPh_3		-6,6
<u>20a</u>	-32,9	209	$\text{P}(\text{OMe})_3$		+141
<u>21a</u>	-28,8		$\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$		-36,3
<u>22a</u>	-32,7	208	$\text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$		+20,6
<u>22b</u>	-33,0	210	$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$		+137,3
<u>23a</u>	-39,5 sb		$\text{cis-W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$		-37,8
	-19,7 b		$\text{trans-W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$		-32,5
	-19,1 b				
	+4,6				
	+4,3				
	+4,0				

1) $\delta[\text{P}(\text{OMe})_3]$ 2) $\delta(\text{PPh}_3)$

Lösungsmittel vgl. S.137

Tabelle 32: Fortsetzung

Verbindung ⁸⁵⁾	$\delta(\text{PR}_3)$	Verbindung ⁸⁵⁾	$\delta(\text{PR}_3)$
cis-W(CO) ₄ [P(OMe) ₃] ₂	+144,1	trans-W(CO) ₄ [P(OMe) ₃] ₂	+148,5
fac-W(CO) ₃ (PMe ₃) ₃	-37,9	mer-W(CO) ₃ (PMe ₃) ₃	-37,5
			-33,3
fac-Mo(CO) ₃ (PMe ₃) ₃	-18,7	mer-Mo(CO) ₃ (PMe ₃) ₃	-16,6
			- 6,6

5.2. Die Kristallstruktur des Iodokomplexes $\text{WI}_2(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ (1a)

Die kristallographischen Untersuchungen an dem Komplex 1a wurden in der Arbeitsgruppe durchgeführt ¹⁰⁵⁾. Die erhaltenen Strukturdaten werden hier wiedergegeben und die Bindungslängen und die Bindungswinkel im Vergleich zu Literaturdaten diskutiert. Tabelle 33 gibt die atomaren Parameter, Tabelle 34 die Bindungslängen und Tabelle 35 die Bindungswinkel von 1a wieder. Tabelle 36 führt die anisotropen Temperaturfaktoren auf. Abbildung 8 gibt das Molekül in zwei verschiedenen Ansichten wieder und zeigt die Nummerierung der Atome.

Das Wolfram-Atom des Komplexes 1a ist siebenfach koordiniert und hat die Ligandenanordnung eines überkappten Oktaeders ("CO", 1:3:3) (s.S.3). Dabei besetzt C(3) die überkappende Position, C(1), C(1') und C(2) befinden sich in der überkappten Fläche und I, I' und P nehmen die Positionen der nicht überkappten Fläche ein. Das Molekül besitzt eine Spiegelebene, in der die Atome W, C(2), O(2), C(3), O(3), P und C(4) liegen. Diese Anordnung ist in Übereinstimmung mit den vergleichbaren Strukturen von $\text{WI}_2(\text{CO})_3\text{dmpc}$ ¹⁸⁾, $\text{NET}_4[\text{WBr}_3(\text{CO})_4]$ ¹⁶⁾, $\text{MoCl}_2(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2$ ³⁰⁾ und von $\text{MoBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ ²⁶⁾. Die Ligandenanordnung des Komplexes 1a entspricht nahezu der des idealen überkappten Oktaeders, wie sie auch in dem Komplexanion $[\text{WBr}_3(\text{CO})_4]^-$ gefunden wird. Die ideale Struktur besitzt charakteristische Winkel zwischen den M-L-Bindungen. Der ideale ϕ_B -Winkel zwischen der M-L-Bindung des überkappenden Liganden und den M-L-Bindungen der überkappten Fläche beträgt 75° und der ideale ϕ_E -Winkel zwischen der

M-L-Bindung des überkappenden Liganden und den M-L-Bindungen der nicht überkappten Fläche 130° ¹³⁾. Der genannte Anionenkomplex entspricht mit den Werten $\phi_B = 74,1^\circ$ und $\phi_E = 125,5^\circ$ annähernd dem Idealfall ¹⁶⁾. In der Verkleinerung der beiden Winkel gegenüber den theoretischen Werten drückt sich aus, daß sich die Bromoliganden untereinander abstoßen. Strukturen von Komplexen mit Chelatliganden oder mit Phenyl-substituierten Phosphanen sind stärker verzerrt ^{18,26)}. Die vorliegende Struktur besitzt nahezu ideale Werte der ϕ_E -Winkel C(3)-W-I und C(3)-W-I' mit $128,3(3)^\circ$, und es zeigt sich die Abstoßung der Iodliganden und des PMe_3 -Liganden aufgrund des kleineren ϕ_E -Winkels C(3)-W-P von $120,9(7)^\circ$. Diese wirkt sich auch auf die CO-Liganden CO(1) und CO(1') aus, deren ϕ_B -Winkel durch die Wechselwirkung mit dem PMe_3 -Liganden auf $73,4(6)^\circ$ verkleinert sind. Die CO(2)-W-Bindung, die zu den beiden I-W-Bindungen cis-ständig ist, bildet mit der CO(3)-W-Bindung einen ϕ_B -Winkel von $75,9(9)^\circ$, übereinstimmend mit dem idealen Wert. Während die überkappende W-C-O(3)-Gruppe mit einem Winkel von $179,9(2)^\circ$ linear ist, sind die anderen W-C-O-Einheiten mit $175,5(2)^\circ$ für CO(1) und CO(1') und $176,8(3)^\circ$ für CO(2) leicht gewinkelt. Dabei sind die Gruppen CO(1) und CO(1') zu der PMe_3 -Gruppe hin und die CO(2)-Gruppe von den Iodliganden fort gerichtet. Verglichen mit anderen Diiodowolframkomplexen liegt der Winkel I-W-I' mit $86,5^\circ$ in dem erwarteten Bereich von $84,7^\circ$ - $88,3^\circ$ ^{21,25,29,31)}. Die Iod-Wolfram-Bindungen sind mit $284,5(2)$ pm im unteren Bereich der beobachteten Bindungslängen von $283,0$ - $288,5$ pm zu finden ^{21,24,25,28,29,31)}. Die W-C(3)- und die C-O(3)-Bindungen besitzen Längen, die erkennen lassen, daß die überkappende CO(3)-Gruppe den größten Rückbindungsanteil besitzt. Dies, obwohl sie weder zu einem Iodliganden mit starkem π -Donorvermögen noch zu der PMe_3 -Gruppe als schwachem π -Akzeptor in trans-Stellung steht. Die CO(1)- und CO(1')-Liganden, die trans zu den Iodliganden orientiert sind, besitzen kurze C-O-Bindungen von $108(2)$ pm und dementsprechend eine lange W-C-Bindung von $205(2)$ pm, verglichen mit den Bereichen $125(6)$ - $114(7)$ und $182(5)$ - $207(5)$ pm, die für den Komplex $\text{WI}_2(\text{CO})_3\text{dmpc}$ ²⁵⁾ gefunden werden. Entsprechend theoretischen ¹¹⁴⁾ und empirischen ¹⁶⁾ Abschätzungen sind π -Akzeptoren bevorzugt in der überkappenden Position und der überkappten Fläche zu finden, wo sie cis-ständig angeordnet sind und nicht gegenseitig um die π -Elektronendichte konkurrieren. Die W-P-Bindung ist mit $256,4(6)$ pm ohne Abweichung von den bekannten Bindungslängen, die in dem Bereich $249,4(5)$ - $261,4$ pm liegen ^{23,25)}. Die P-C(5)-Bindungen sind um 10 pm kürzer als die P-C(4)-Bindung, was möglicherweise durch ihre Nähe zu den Iodliganden bedingt ist.

Die Kristallstruktur des Komplexes 1a besitzt damit keine ungewöhnlichen Winkel oder Bindungslängen.

Kristallographische Daten

Eine Lösung von 1a in Benzol wurde im Vakuum bis zur Sättigungskonzentration des Komplexes eingeeengt. Das Gefäß wurde darauf mit CO-Gas gefüllt, wobei geeignete Kristalle für die Strukturanalyse anfielen.

Die Datensätze wurden einer Absorptionskorrektur unterworfen.

1a: Raumgruppe $P2_1/m$, $Z=2$; $a=714,6(2)$, $b=1117,0(1)$, $c=929,3(2)$ pm, $\beta=101,68(2)^\circ$; $d_{\text{ber.}}=2,86$ g/cm³, $d_{\text{gef.}}=2,81$ g/cm³; $V=0,726$ nm³; $\mu=128$ cm⁻¹; 1882 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $R=0,063$, Extrema der Restelektrodichten der Differenz-Fourier-Synthese $\pm 3e / 10^6$ pm³ in der Nähe der Schweratome.

Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} für alle Atome verfeinert.

Tabelle 33: Atomare Lageparameter von 1a

Atom	x	y	z
W	0,6546(1)	0,25	0,6433(1)
I	0,3821(2)	0,0755(1)	0,6880(1)
P	0,8020(9)	0,25	0,9188(7)
C1	0,811(2)	0,406(2)	0,673(2)
O1	0,888(2)	0,489(1)	0,697(2)
C2	0,463(4)	0,25	0,445(3)
O2	0,366(3)	0,25	0,334(3)
C3	0,818(3)	0,25	0,495(3)
O3	0,914(3)	0,25	0,408(2)
C4	1,067(5)	0,25	0,954(5)
C5	0,757(4)	0,369(4)	1,029(3)

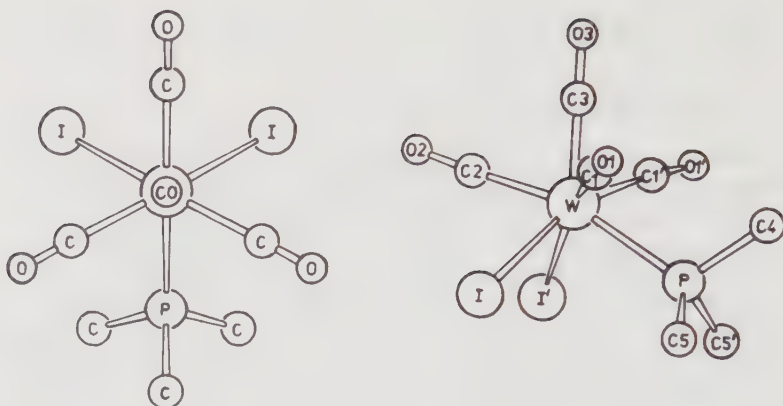


Abb. 8: Molekülstruktur von $WI_2(CO)_4PMe_3$ (1a)

Tabelle 34: Atomabstände in 1a

Abstand	Länge (pm)	Abstand	Länge (pm)
W - I	284.5(2)	P - C4	185(4)
W - P	256.4(6)	P - C5	175(4)
W - C1	205(2)	C1 - O1	108(2)
W - C2	206(2)	C2 - O2	112(3)
W - C3	193(3)	C3 - O3	116(3)

Tabelle 35: Bindungswinkel in 1a

Winkel	Grad	Winkel	Grad	Winkel	Grad
I-W-I'	86.51(5)	P-W-C2	163.2(8)	W-C2-O2	176.8(2.8)
I-W-P	90.5(1)	P-W-C3 ^{a)}	120.9(7)	W-C3-O3	179.9(1.9)
I-W-C1'	158.3(6)	C1-W-C1'	115.8(9)	W-P-C4	112.1(1.5)
I-W-C2	77.4(6)	C1-W-C2	111.4(6)	W-P-C5	119.9(1.0)
I-W-C3 ^{a)}	128.3(3)	C1-W-C3 ^{b)}	73.4(6)	C4-P-C5	101.4(1.4)
I-W-C1	76.6(5)	C2-W-C3 ^{b)}	75.9(9)	C5-P-C5'	99.1(1.7)
P-W-C1	76.3(5)	W-C1-O1	175.5(1.9)		

a) diese Winkel konstituieren $\phi_E^{12,13}$ b) diese Winkel konstituieren $\phi_B^{12,13}$

Tabelle 36: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij}
(die U-Werte sind mit 100 multipliziert)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W	2.72(4)	2.51(4)	2.60(4)	0.0	0.64(3)	0.0
I	3.90(6)	3.59(7)	5.49(7)	-1.48(5)	1.70(5)	-0.18(5)
P	4.9(4)	3.9(3)	2.9(3)	0.0	0.4(3)	0.0
C1	2.3(7)	3.1(8)	6.9(9)	-0.2(6)	0.7(6)	0.7(7)
O1	5.1(7)	3.8(7)	10.0(9)	-0.9(6)	1.7(7)	0.1(7)
C2	6.6(9)	4.3(9)	3.3(9)	0.0	-0.1(9)	0.0
O2	5.4(9)	6.0(9)	7.3(9)	0.0	-1.3(9)	0.0
C3	3.9(9)	4.8(9)	3.6(9)	0.0	1.3(9)	0.0
O3	6.9(9)	8.0(9)	6.3(9)	0.0	2.9(9)	0.0
C4	6.7(1.4)	7.7(1.5)	10.9(2.0)	0.0	-1.0(2.0)	0.0
C5	9.6(1.5)	17.0(2.5)	8.0(1.2)	6.0(1.4)	0.2(9)	-5.5(1.4)

5.3. Dynamische ^1H -NMR-Spektren von Bromotrimethylphosphankomplexen

^1H -NMR-Spektren, die bei verschiedenen Temperaturen an nicht-starren Verbindungen aufgenommen werden, ermöglichen es, durch Temperaturerniedrigung das allmähliche "Einfrieren" der Molekülbewegungen an veränderten Signalformen zu erkennen. Das Auftreten eines Koaleszenzbereiches, in dem die Signale stark verbreitert sind und von einer in die andere Form übergehen, ist ein Beweis für das nicht-starre Verhalten der Verbindungen.¹¹⁵⁾

Solche dynamischen ^1H -NMR-Messungen wurden an je einem Bromokomplex der Typen IV, IVa und IVb durchgeführt. Dazu wurden die Komplexe 2a, 7a und 24b ausgewählt, die sich nur im Substitutionsgrad an Trimethylphosphan unterscheiden. Mit ihnen wurden NMR-Proben angefertigt, die etwa 20 mg Substanz pro Milliliter Lösung enthielten. Als Lösungsmittel diente ein 1:1-Gemisch von Methylenchlorid und Deuteriochloroform, das mit Kohlenmonoxid gesättigt war. Die Messungen konnten bis etwa -90°C durchgeführt werden, ohne daß die Substanzen kristallisierten. Unterhalb dieser Temperatur erstarrte das verwendete Lösungsmittelgemisch. Abbildung 9

gibt die erhaltenen Spektren wieder, und in Tabelle 37 sind die Daten dieser Spektren zusammengestellt.

Das Verhalten des Komplexes $\text{WBr}_2(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ (2a)

Das Spektrum des Komplexes 2a zeigt bei 27°C ein breites Dublett. Das Signal wird bei -23°C wesentlich schärfer (und führt zu einer unerwartet großen Signalthöhe). Dabei erkennt man eine Strukturierung der Signale. Es treten beiderseits der Dublettresonanzsignale in gleichen Abständen Satelliten auf, die möglicherweise auf eine ^{183}W - ^1H -Kopplung zurückzuführen sind. Die ^{183}W - ^{31}P -Kopplung wurde in den ^1H -NMR-Spektren nicht beobachtet. Bei tieferer Temperatur verbreitern sich die Signale wiederum, die Signalformen oder die chemischen Verschiebungen verändern sich jedoch nicht. Obwohl die PMe_3 -Gruppe in cis- oder trans-Stellung zu den Bromliganden gebunden sein kann, wird anscheinend nur eine der beiden Möglichkeiten verwirklicht. Auch die ^{31}P -NMR-Spektren von 2a zeigen nur eine Art von Phosphanliganden. Es ist jedoch denkbar, daß der Unterschied in den chemischen Verschiebungen für die unterschiedlichen Stellungen der PMe_3 -Gruppe bei einer Fluktuation der Liganden klein ist und mit der NMR-Spektroskopie nicht beobachtet werden kann. Für 2a erhält man damit keinen weiteren Hinweis auf das nicht-starre Verhalten, das sich an dem Halogenaustausch der Komplexe zeigt.

Das Verhalten des Komplexes $\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$ (7a)

Der Komplex 7a zeigt bei 20°C ein Pseudotriplett (s.S. 27). Dieses wandelt sich bei Temperaturerniedrigung auf -3°C in ein breites Dublett um. Bei -23°C spaltet dieses Dublett in zwei Dubletts auf, die eine ^{31}P - ^1H -Kopplung von etwa 10 Hz besitzen. Das Aussehen dieses Spektrums ändert sich bei weiterer Temperaturerniedrigung nicht mehr, allerdings werden die Signale wiederum breiter. In diesem Fall kann man erkennen, daß 7a eine nicht-starre Verbindung ist. Vermutlich nehmen die PMe_3 -Liganden bei tieferer Temperatur als -3°C eine cis-Stellung zueinander ein, da bei trans-Stellung eine Kopplung sichtbar werden sollte. In den ^{31}P -NMR-Spektren zeigt sich die Fluktuation der PMe_3 -Gruppen bei 20°C an der Linienverbreiterung, die wahrscheinlich auch durch die ^{31}P - ^{31}P -Kopplung

hervorgerufen wird. Die trans-Stellung der Phosphanliganden erscheint aus elektronischen Gründen ungünstig. Trotzdem wird sie in der untersuchten Kristallstruktur von $\text{MoCl}_2(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2$ beobachtet und der sterischen Abstoßung der PET_3 -Liganden zugeschrieben. ³⁰⁾

Das Verhalten des Komplexes $\text{WPr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$ (24b)

Der Bromokomplex 24b zeigt bei +47° und ebenso bei +20°C ein kompliziertes Spektrum. Dabei hat es den Anschein, als ob ein Pseudotriplett von einem Dublett überlagert wird, und zusätzlich, abgesetzt, ein Dublett bei höherem Feld auftritt. Bei -3°C erscheint das Spektrum strukturiert, und das angenommene Pseudotriplett spaltet anscheinend in zwei Dubletts auf. Dabei ist das Dublett, von welchem es zuvor überlagert wurde, deutlicher zu erkennen. Das hochfeldverschobene Dublett ist bei dieser Temperatur besser aufgelöst und bleibt lagekonstant. Bei tieferen Temperaturen ändert sich das Aussehen des Spektrums nicht mehr. Man kann also vier Dubletts erkennen, die ungefähr gleiche Intensitäten besitzen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum bei 20°C entspricht in seiner Kompliziertheit dem ^1H -NMR-Spektrum. An der Aufspaltung der IR-Absorptionsbande bei tieferen Wellenzahlen der Komplexe 23 und 24 können die vorliegenden Isomerengemische ebenfalls erkannt werden.

Indirekt ist damit das nicht-starre Verhalten der Komplexe 7a und 24b bewiesen. Auch für die anderen Komplexe der Typen IVa und IVb, mit Ausnahme der Acetylenverbindungen 32-34, kann ein analoges Verhalten angenommen werden. Für die Komplexe des Typs IV beweist der Halogensaustausch das nicht-starre Verhalten.

Tabelle 37: Daten der dynamischen ^1H -NMR-Spektren
(Temperatur in °C, δ in ppm, J in Hz)

Komplex	Temperatur	$\delta(\text{PMe}_3)$	J	Komplex	Temperatur	$\delta(\text{PMe}_3)$	J
2a	+27	1,88 D	11,5	7a	+47	1,80 PT	10,0
	-23	1,91 D	11,5		- 3	1,81 D	10,5
	-53	1,91 D	11,4		-23	1,80 D	10,3
	-83	1,92 D	11,4			1,85 D	10,4
	-95	1,94 D	11,4		-43	1,79 D	10,4
						1,86 D	10,4

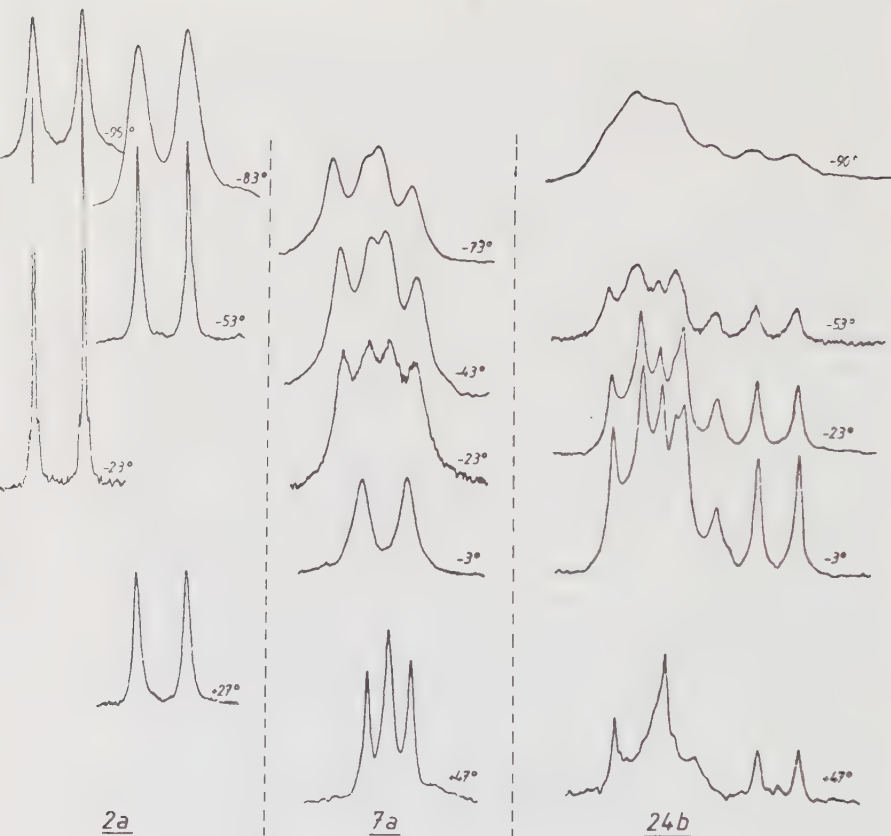


Abb. 9: Dynamische ^1H -NMR-Spektren der Komplexe 2a, 7a und 24b

Tabelle 37: Fortsetzung

Komplex	Temperatur	$\delta(\text{PMe}_3)$	J	Komplex	Temperatur	$\delta(\text{PMe}_3)$	J
<u>7a</u>	-73	1,79 D	10,4	<u>24b</u>	-23	1,83 D	10,9
		1,87 D	10,4			1,77 D	9,7
<u>24b</u>	+47	1,87			-53	1,69 D	9,5
		1,76				1,51 D	9,0
		1,71 D	9,3			1,84 D	11,6
						1,79 D	8,8
	- 3	1,82 D	11,0		-90	--	--
		1,76 D	9,8			1,52 D	9,2
		1,68 D	9,0			--	--
		1,50 D	9,3				

Abschließende Bemerkungen

Carbonylhalogenokomplexe des Typs $W\text{Hal}_2(\text{CO})_4\text{L}$ haben sich in dieser Arbeit als labile und reaktive Verbindungen erwiesen. Durch die geeignete Wahl der Liganden L und Hal sollten weitere Komplexe dieses Typs als Ausgangsverbindungen synthetisierbar sein. Ihre drei Ligandenarten sind möglicherweise alle in gezielten Reaktionen zum Aufbau modifizierter Komplexe nutzbar. Kohlenmonoxid, L und Hal werden durch nucleophile Reaktionspartner substituiert, und diese Reaktionen erscheinen ausbaufähig zu sein. Die Verwendung funktioneller Liganden bringt die Möglichkeit mit sich, größere Moleküle aufzubauen. Die Halogenfunktionen der Komplexe lassen mehrere Reaktionsmöglichkeiten erkennen. Zum einen können sie mit 2-Elektronen-Donoren vollständig ersetzt werden, wobei sechsfach koordinierte Komplexe erhältlich sind. Zum anderen erscheint es möglich, in die Halogenaustauschreaktionen andere Reaktionspartner mit einzubeziehen und auf diese Weise gegen Halogenliganden auszutauschen. Ein weiterer Syntheseweg bietet sich in der Bildung von Halogen-Brücken an. Die Komplexe lassen sich so eventuell an eine Matrix binden und durch Erhitzen oder UV-Bestrahlung von CO-Gruppen befreien. Die verbleibende Wolframhalogenidschicht besitzt dann vermutlich freie Koordinationsstellen und ist ein potentieller Katalysator. Die Darstellung von Wolframhalogeniden aus den erhaltenen Verbindungen des Typs IV oder IVa wurde nicht untersucht. Es ist denkbar, daß die kontrollierte Zersetzung der Komplexe zu Halogenowolfram-Clustern führt, die auch Liganden L tragen.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Zur Durchführung der präparativen Arbeiten

Alle Versuche wurden unter Reinst-Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die handelsüblichen Lösungsmittel Cyclohexan, Petrolether (60°-70°C, vereinfachend als Hexan angegeben), Benzol, Toluol und THF wurden 1 - 2 Tage über Natrium-Kalium-Legierung unter Rückfluß erhitzt, unter Stickstoff destilliert und aufbewahrt. Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff wurden über Phosphorpentoxid unter Rückfluß erhitzt und unter Stickstoff über Aluminiumoxid (zur Chromatographie, Woelm, W200 neutral) aufbewahrt. Für chromatographische Trennungen wurde eine 2 cm x 20 cm Säule verwendet, die mit Kieselgel (MN-Kieselgel 60, Macherey Nagel + CO, 0.063-0.2 mm) gefüllt wurde, das bei 180°C i.Vak. getrocknet worden war. Die Schmelzpunkte wurden in Stickstoff-gefüllten, beidseitig abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen auf einem Mel-Temp-Gerät (Laboratory Devices, Cambridge) bestimmt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug dabei 184°C in 30 Minuten. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die UV-Lampe war ein Quecksilberhochdruckbrenner vom Typ Hanau TQ 150-Z3. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen wurden auf einem Knauer-Dampfdruck Osmometer bei 45°C in Benzol durchgeführt.

Spektren

Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-177 Spektrometer aufgenommen. Für IR-Aufnahmen von Lösungen wurden Natriumchloridzellen der Schichtdicke 0.125 mm verwendet. Die Festsubstanz-IR-Spektren wurden mit Preßlingen aus Kaliumbromid (Merck, für Spektroskopie) erhalten. Zur Messung von ^1H -NMR-Spektren standen ein Varian T-60A-Gerät (60 MHz) mit PFT-Ausrüstung, ein Varian EM-300X-Gerät (30 MHz) und ein Varian EM-360A-Gerät (60 MHz) zur Verfügung. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden ebenfalls auf dem T-60A-Gerät durchgeführt. Die ^1H -NMR-Messungen bei variabler Temperatur konnten auf einem Bruker-WP90-Gerät des Instituts für Makromolekulare Chemie ausgeführt werden. Bei NMR-Aufnahmen im δ -Bereich 0-5 ppm wurden Benzol und Chloroform und im δ -Bereich 5-7 ppm Deuteriochloroform als Lösungsmittel eingesetzt. Als interner Standard diente TMS. Für die ^{31}P -NMR-Spektren wurde ein abgeschmolzenes Schmelzpunktröhrchen mit 85%iger Phosphorsäure als externem Standard in das Probenröhrchen eingebracht. Die EI-Massenspektren wurden an den Universitäten Erlangen (Dr. P. Merbach) und Würzburg (Prof. Dr. H. Werner) und die FD-Massenspektren an der Universität Marburg (Dr. K. Steinbach) aufgenommen.

Analysen

Die Kohlenstoff- und Wasserstoff- und die meisten der Chlor- und Bromanalysen wurden im Analysenlabor des Chemischen Laboratoriums Freiburg durchgeführt. Die Chlor- und Bromgehalte der Komplexe 4b, 5a, 8a, 23b und 23c wurden titrimetrisch bestimmt ¹¹⁶⁾. Die Iod-Analyse des Komplexes 1b wurde vom Analysenlabor A. Bernhardt ausgeführt. Alle anderen Iod-Bestimmungen gelangen iodometrisch ¹¹⁷⁾, wobei der Aufschluß von 3-10 mg Substanz mit 2 Tropfen Brom in einem verschlossenen 2-ml-Präparategläschen erfolgte. Die Eisen- und Kobaltgehalte der Komplexe wurden nach Aufschluß mit konzentrierter Salpetersäure komplexometrisch bestimmt ¹¹⁸⁾. Die Wolfram- und Molybdänbestimmungen wurden spektralphotometrisch (Zeiss PM6) mit Dithiol als Komplextreagens durchgeführt ¹¹⁹⁾. Die Aufschlüsse von 10-30 mg Substanz mit etwa 5 Tropfen Brom erfolgten unter Erhitzen in 2-ml-Präparategläschen. Zur Hydrolyse der dabei entstandenen Bromide wurden anschließend etwa 40 mg Natriumhydroxid und 2 Tropfen destilliertes Wasser zugegeben. Die Aufschlußlösungen wurden in 100-ml-Meßkolben überführt und mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Trübe Aufschlußlösungen wurden bis zum Aufklaren auf 80°-100°C erhitzt. Falls die Trübung nicht verschwand, wurden weiteres Natriumhydroxid und/oder etwa 4 ml 30%iges Wasserstoffperoxid zugesetzt. In Anlehnung an die Literaturangabe ¹¹⁹⁾ erfolgte die Komplexierung nach folgendem Verfahren:

Es wurden maximal 20 ml der Probelösung, die etwa 50-300 mg Wolfram enthielten, in einem 200-ml-Schütteltrichter mit 5 ml SnCl_2 -Lösung (12,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf 50 ml destilliertes Wasser und 50 ml konzentrierte Salzsäure) sowie mit 15 ml konzentrierter Salzsäure (sie enthielt etwa 50 mg FeCl_3 pro Liter Säure ¹²⁰⁾) versetzt und dann 5 Minuten lang auf mindestens 80°C erhitzt (mit Trichter im Wasserbad). Danach wurden 20 ml alkalische Dithiol-Lösung (0,41 ml Dithiol und 4 g Natriumhydroxid in 100 ml H_2O -Lösung) zugesetzt und die Lösung unter zeitweiligem Umschwenken 15 Minuten auf mindestens 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde der Dithiolkomplex mit 15 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wurde in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben abgelassen und die Extraktion mit weiteren 15 ml Chloroform wiederholt. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure konnte der eventuell ungelöste rote Sn-Dithiolkomplex aufgelöst werden. Die wäßrige Phase wurde verworfen und die vereinigten Chloroformextrakte in dem Schütteltrichter mit 10 ml konzentrierter Salzsäure gewaschen. Die Chloroformphasen wurden in einen 100-ml-Meßkolben abgelassen und die zurückbleibende Salzsäure nochmals mit 10 ml Chloroform extrahiert. Alle Chloroformphasen wurden in dem Meßkolben gesammelt und zur Eichmarke aufgefüllt. Die spektralphoto-

metrischen Messungen an solchen Lösungen wurden mit 10-mm-Küvetten bei der Wellenlänge 640 nm durchgeführt. Der Nullabgleich des Gerätes erfolgte bezüglich Chloroform, und die Meßwerte wurden mit einer Eichkurve ausgewertet, die mit analog hergestellten Standardlösungen erhalten worden war.

Ausgangsverbindungen

Von den verwendeten Lewis-Basen wurden PPh_3 , Piperidin, P(OMe)_3 , P(n-Bu)_3 , NEt_3 , Pyridin und Bipyridin im Chemikalienhandel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Liganden $\text{AsMe}_3^{121,122}$, $\text{AsMe}_2\text{H}^{123}$, $\text{PMe}_2\text{Cl}^{124}$, $\text{PMe}_3^{122,125}$, SMe_2^{126} , $\text{As}_2\text{Me}_4^{127}$, $\text{AsMe}_2\text{I}^{128}$, AsBr_3 , AsI_3^{129} , NMe_3^{130} , SbMe_3^{122} , $\text{AsMe}_2\text{Cl}^{131}$ und CnTBu^{132} wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. PMe_2Cl und AsMe_2I wurden mir freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. A. Trenkle, AsI_3 von Herrn Dipl.-Chem. M. Müller und CnTBu sowie $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ von Herrn Dipl.-Chem. E. Roland zur Verfügung gestellt. Die Halogenverbindungen $\text{AsMe}_3\text{Cl}_2^{133}$, $\text{AsMe}_3\text{Br}_2^{134}$, $\text{AsMe}_3\text{I}_2^{134}$, $\text{SbMe}_3\text{Cl}_2^{135}$, $\text{SbMe}_3\text{Br}_2^{134,135}$, $\text{SbMe}_3\text{I}_2^{135}$, $\text{PMe}_3\text{Hal}_2^{87}$ und MepyI^{136} wurden nach Literaturangaben erhalten. Die folgenden Komplexe konnten entsprechend Literaturangaben hergestellt oder identifiziert werden: $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{H}^{53}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{H}^{53}$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsMe}_3^{67}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3^{137}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{SMe}_2^{138}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{NMe}_3^{139}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{NEt}_3^{140}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{Cl}^{64}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{py}^{141}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{P(OMe)}_3^{63}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{P(n-Bu)}_3^{63,142}$, $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{pip}^{143}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_3^{65}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_2\text{Cl}^{62}$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{CnTBu}^{91}$, $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}^6$, $[\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2]_2^{53,66}$, $[\text{WI}_2(\text{CO})_4]_2^{48}$, $[\text{WBr}_2(\text{CO})_4]_2^{47}$, $[\text{WCl}_2(\text{CO})_4]_2^{47}$, $[\text{MoI}_2(\text{CO})_4]_2^{48}$, $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_4]_2^{47}$, $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_4]_2^{39}$, $[\text{WI}(\text{CO})_4]_2^{144}$, $\text{MnBr}(\text{CO})_5^{99}$, $\text{FeCp}(\text{CO})_2\text{AsMe}_2$, $\text{MCp}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^{76,77}; $[\text{MCp}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$)¹⁴⁵, $\text{K}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^{146}$, $\text{Mepy}[\text{MI}(\text{CO})_5]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$)¹⁴⁷, $\text{PPN}[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{102}$ und $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]^{102}$.

Darstellung neuer Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$

Die Metallcarbonyle $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_3$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{SbMe}_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsMe}_3$ und $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{I}$ wurden nach der indirekten photochemischen Methode ausgehend von Komplexen $\text{M}(\text{CO})_6$ neu dargestellt¹⁴⁸. Der Komplex $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{I}$ konnte aufgrund seiner Zersetzlichkeit nicht analysenrein erhalten werden. Die Angaben zur Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen sind in den Tabellen 38 - 40 zusammengefaßt. Der Molybdänkomplex wurde durch Sublimation i. Vak. bei 20°C, die Wolframkomplexe durch Kristallisation aus Hexanlösungen bei -30°C gereinigt.

Tabelle 38: Darstellung neuer Komplexe $M(CO)_5L$

Komplex :	Ausgangsverbindungen				Ausbeute	
	M(CO) ₆		Ligand			
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[%]
W(CO) ₅ AsMe ₃	3,52	10,00	1,20	10,00	3,45	78
W(CO) ₅ SbMe ₃	20,00	56,80	9,51	57,00	20,00	72
W(CO) ₅ AsMe ₂ I	0,71	2,00	0,47	2,00	0,55	49
Mo(CO) ₅ AsMe ₃	1,32	5,00	0,60	5,00	1,16	65

Tabelle 39: Charakterisierung neuer Komplexe $M(CO)_5L$

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]
W(CO) ₅ AsMe ₃	Pentacarbonyl-(trimethyl- arsan)-wolfram	farblos	61 - 62
W(CO) ₅ SbMe ₃	Pentacarbonyl-(trimethyl- stiban)-wolfram	bläugelb	84 - 85
Mo(CO) ₅ AsMe ₃	Pentacarbonyl-(trimethyl- arsan)-molybdän	farblos	46 - 47

Komplex	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	M
W(CO) ₅ AsMe ₃	C ₈ H ₉ AsO ₅ W (443.9)	21.65	2.04	W 41.42	
		21.62	2.01	W 40.83	
W(CO) ₅ SbMe ₃	C ₈ H ₉ O ₅ SbW (490.8)	19.58	1.85	W 37.46	
		19.77	1.69	W 37.35	
		Molmasse 493 dampfdruckosmom.			
Mo(CO) ₅ AsMe ₃	C ₈ H ₉ AsMoO ₅ (356.0)	26.99	2.55	Mo 26.95	
		26.29	2.33	Mo 27.09	

Tabelle 40: IR- und 1H -NMR-Daten der neuen Komplexe $M(CO)_5L$
(ν in cm^{-1} ; δ in ppm, int. TMS)

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12} $\nu(CO)$	C_6H_6 $\delta(L)$	$CHCl_3$ $\delta(L)$
$W(CO)_5AsMe_3$	2073s 1951sst	0,78 S	1,54 S
$W(CO)_5SbMe_3$	2070m 1938sst	0,66 S	1,27 S

Fortsetzung S.96

Tabelle 40: Fortsetzung

Komplex	Lösungsmittel: C_6H_{12} $\eta(CO)$	C_6H_6 $\delta(L)$	$CHCl_3$ $\delta(L)$
$W(CO)_5AsMe_2I$	2070s 1991s b 1960m 1951sst	1,78 S	--
$Mo(CO)_5AsMe_3$	2072s 1946sst	0,73 S	--

2. Umsetzungen

Die Detail-Angaben zur Synthese und Charakterisierung der Komplexe sind weitgehend in tabellarischer Form wiedergegeben. Die verschiedenen Darstellungs- und Aufarbeitungsvarianten werden möglichst in allgemeiner Form beschrieben.

2.1. Darstellung von Komplexen $MHal_2(CO)_4L$ (IV)

Die Angaben zur Darstellung und Charakterisierung der Komplexe 1 - 5 sind in den Tabellen 41 und 42 aufgeführt.

Methode A: Die Komplexe des Typs $M(CO)_5L$ wurden in dem angegebenen Lösungsmittel unter CO-Atmosphäre bei der genannten Temperatur vorgelegt und mit einer Lösung des Halogens in dem angeführten Lösungsmittel unter Zutropfen versetzt. Die Reaktionslösung wurde nach der Reaktionszeit i.Vak. auf die Hälfte eingengt, mit CO-Gas gesättigt, etwa 10 ml Hexan pro Millimol Ausgangskomplex zugesetzt und zur Kristallisation auf etwa $0^\circ C$ gekühlt. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die zurückbleibenden Kristalle 4-5 mal mit jeweils 2ml Hexan gewaschen (2a und 2b wurden weiter in 2ml Benzol aufgenommen und mit CO-Gas verblasen) und in der angegebenen Trocknungszeit i. Hochvak. gereinigt. 4a und 4b wurden i.Vak. getrocknet.

Methode B: Diese Methode wurde zur Darstellung von 1c und zu Halogenierungsversuchen von $W(CO)_5SbMe_3$ (s.S.105) angewandt.

$W(CO)_5SbMe_3$ wurde in Benzol mit Iod versetzt (s.Methode A) und dabei mit UV-Licht bestrahlt, bis der anfangs gebildete Niederschlag von $[WI_2(CO)_4]_2$ weitgehend wieder gelöst worden war. Die Reaktionslösung wurde dann auf die Hälfte eingengt und ebensoviel Hexan zugegeben. Der ausfallende Niederschlag, bestehend aus $[WI_2(CO)_4]_2$ und $SbMe_3I_2$, wurde abfiltriert. Die Lösung

wurde danach i.Vak. auf 1/4 ihres Volumens eingengt und mit einem CO-Strom zur Trockne verblasen. Das verbliebene 1c wurde 4-5 mal mit jeweils 2 ml Hexan gewaschen und i.Hochvak. in der angegebenen Trocknungsdauer gereinigt.

Methode C: Diese Methode wurde zur Darstellung von 1d benutzt.

$W(CO)_5CnTBu$ wurde in Benzol mit sublimiertem Iod versetzt und die Lösung nach der angegebenen Reaktionszeit durch eine dünne Aktivkohleschicht filtriert. Anschließend wurde die Aktivkohle mit 2 ml Hexan gewaschen und dieses dem Filtrat zugesetzt. Dieses wurde danach auf 4 ml eingengt, 0,5 ml Hexan zugetropft und zur Kristallisation auf 0°C gekühlt. Nach Absaugen der Mutterlauge wurde das kristalline 1d 2 mal mit 1 ml Hexan gewaschen und in der angegebenen Zeit i.Hochvak. getrocknet.

Versuche zur Darstellung weiterer Komplexe $MHal_2(CO)_4L$

Die Ausgangsverbindungen und die identifizierten Reaktionsprodukte wurden in Tabelle 1, S. 10 aufgeführt.

Umsetzung von $W(CO)_5P(n-Bu)_3$ mit Iod zu 1e

0,42 g (0,80 mmol) $W(CO)_5P(n-Bu)_3$ wurden in 10 ml Benzol bei 20°C mit 0,20 g (0,80 mmol) Iod versetzt. Zum vollständigen Verbrauch des Metallcarbonyls wurden danach in kleineren Portionen noch 0,14 g (0,56 mmol) Iod zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde i.Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 20 ml Benzol extrahiert und die erhaltene Lösung durch eine dünne Aktivkohleschicht filtriert. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und 0,52 g (93%) 1e als gelbes Öl erhalten, das IR-spektroskopisch durch Vergleich mit 1a identifiziert wurde. 1e wurde nicht analysenrein erhalten.

Umsetzung von $W(CO)_5PMe_2Cl$ mit Iod

0,66 g (1,57 mmol) $W(CO)_5PMe_2Cl$ wurden in 10 ml THF bei -30°C mit 0,48 g (1,90 mmol) Iod in 20 ml THF unter Zutropfen innerhalb von 20 Min. versetzt. Dabei wurden 12 ml CO-Gas entwickelt. Die klare, tiefrote Reaktionslösung wurde auf 20°C erwärmt und 2 h gerührt. Dabei entwichen weitere 80 ml Gas. IR- und 1H -NMR-spektroskopisch wurde der Ausgangskomplex als Bestandteil des Produktgemisches identifiziert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurden 0,66 g rotes Öl erhalten, das zur Reinigung in 20 ml Benzol gelöst und durch eine dünne Aktivkohleschicht filtriert wurde. Das erhaltene Filtrat wurde auf 4 ml eingengt. Die enthaltenen

Tabelle 41: Darstellung der Komplexe 1 - 5

Komplex Methode Ausgangsverbindungen																
		W(CO) ₅ -L		Halogen		Lsgm.		[ml]	Reaktions- zeit temp.	Trocknungs- dauer	Ausbeute					
		[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[ml]	[Min.] [t°C]	[Min.]	[g]	[%]				
<u>1a</u>	A	0,35	0,88	Hexan	20	0,22	0,88	Benzol	20	60	20	180	0,45	82		
<u>1b</u>	A	1,49	3,35	Hexan	60	0,85	3,35	Benzol	50	60	20	180	2,06	92		
<u>1c</u>	B	4,25	8,66	Benzol	180	2,20	8,67	--	--	90	30	180	3,45	56 ^{a)}		
<u>1d</u>	C	0,10	0,26	Benzol	20	0,07	0,26	--	--	60	20	180	0,06	34		
<u>2a</u>	A	0,07	0,18	Hexan	20	0,03	0,18	Tetrachlor- kohlenstoff	5	15	-20	60	0,08	83		
<u>2b</u>	A	0,13	0,29	Hexan	20	0,05	0,29	Tetrachlor-10 kohlenstoff	30	-20		60	0,16	93		
<u>4a</u>	A	0,11	0,28	Hexan	20	0,02	0,28	Tetrachlor-10 kohlenstoff	30	-25		10	0,10	43		
<u>4b</u>	A	0,09	0,20	Hexan	20	0,01	0,20	Tetrachlor-7 kohlenstoff	20	-25		10	0,08	44		
<u>5a</u>	A	0,34	0,85	Benzol	20	0,18 ^{b)}	0,85	Benzol	9	30	20	60	0,47	95		
<u>5a</u>	A	0,39	0,97	Benzol	20	0,20 ^{c)}	0,97	Benzol	20	30	20	60	0,51	90		
<u>5b</u>	A	0,32	0,72	Benzol	20	0,15 ^{b)}	0,72	Benzol	7	20	20	60	0,35	85		
<u>5b</u>	A	1,50	3,38	Benzol	50	0,70 ^{c)}	3,38	Benzol	30	140	5	60	1,83	87		

a) dazu 1,48g (15%) $WI_2(CO)_4J_2$ b) 1:1-Gemisch von Iod und Brom c) Iodbromid

Tabelle 42: Charakterisierung der Komplexe 1 - 5

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	M	X
<u>1a</u>	Tetracarbonyl-diiodo-(tri- methylphosphan)-wolfram	gelb	134-136 (u.Zers.)	$C_7H_9I_2O_4PW$ (625.8)	13.49 13.44 Molmasse 625 (FD-MS)	13.49 13.44	1.34 1.45	W 29.38 W 29.45	
<u>1b</u>	Tetracarbonyl-diiodo-(tri- methylarsan)-wolfram	gelb	121-124 (u.Zers.)	$C_7H_9AsI_2O_4W$ (669.7)	12.55 12.62 Molmasse 670 (FD-MS)	12.55 12.62	1.35 1.36	W 27.45 W 27.27	I 37.90 I 37.69
<u>1c</u>	Tetracarbonyl-diiodo-(tri- methylstibän)-wolfram	gelb	106-108 (u.Zers.)	$C_7H_9I_2O_4SbW$ (716.5)	11.73 11.90 Molmasse 797 (dampfdruckosmom.)	11.73 11.90	1.27 1.22	W 25.66 W 25.45	
<u>1d</u>	Tetracarbonyl-diiodo-(tert- butylisonitril)-wolfram	gelb	63-66 (u.Zers.)	$C_9H_9I_2NO_4W$ (632.8)	17.08 16.35 15.81 15.73	17.08 16.35 15.81 15.73	1.43 1.41 1.71 1.72	W 29.05 W 28.35 W 34.57 W 34.99	N 2.21 N 2.42 Br 30.05 Br 30.25
<u>2a</u>	Dibromo-tetracarbonyl-(tri- methylphosphan)-wolfram	gelb	160-162 (u.Zers.)	$C_7H_9Br_2O_4PW$ (531.8)	Molmasse 1109 (dampfdruckosmom.)	14.60 14.72	1.58 1.61	W 31.93 W 32.53	Br 27.76 Br 27.53
<u>2b</u>	Dibromo-tetracarbonyl-(tri- methylarsan)-wolfram	gelb	149-150 (u.Zers.)	$C_7H_9AsBr_2O_4W$ (575.7)	Molmasse 1086 (dampfdruckosmom.)	17.37 16.50	2.19 2.13	W 44.32 W 44.82	Cl 17.09 Cl 16.54
<u>4a</u>	Di- μ -chloro-bis(tricarbonyl- chloro-(trimethylphosphan)- wolfram)	bläü- gelb	206-210 (u.Zers.)	$C_{12}H_{18}Cl_4O_6P_2W_2$ (829.7)					

Fortsetzung S.100

Tabelle 42: Fortsetzung

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	M	X
<u>4b</u>	Di- μ -chloro-bis(tricarbonyl- chloro-(trimethylarsan))- wolfram]	blau- gelb	134-135 (u. Zers.)	$C_{12}H_{18}As_2Cl_4O_6W_2$ (917.6)	15.71 13.53	1.98 2.10	1.98 2.10	W 40.07 W 40.16	Cl 15.45 Cl 15.05
<u>5a</u>	Bromo-tetracarbonyl-iodo- (trimethylphosphan)-wolfram	gelb	139-141 (u. Zers.)	$C_7H_9BrIO_4PW$ (578.8)	14.53 15.62	1.57 1.67	1.57 1.67	W 31.77 W 32.49	Br 13.81 Br 13.72 I 21.92 I 22.82
<u>5b</u>	Bromo-tetracarbonyl-iodo- (trimethylarsan)-wolfram	gelb	100-103 (u. Zers.)	$C_7H_9AsBrIO_4W$ (622.7)	13.50 13.09	1.46 1.31	1.46 1.31	W 29.52 W 29.15	Molmasse 818 (dampfdruckosmom.)

Verbindungen kristallisierten nicht und zersetzten sich zunehmend. Es konnte keine Komponente identifiziert werden.

Umsetzung von $W(CO)_5P(OMe)_3$ mit Iod

0,90 g (2,00 mmol) $W(CO)_5P(OMe)_3$ wurden in 8 ml Benzol bei 20°C mit 0,46 g (1,80 mmol) Iod in 6 ml Benzol unter Zutropfen versetzt. Nach vollständiger Iodzugabe war der Ausgangskomplex größtenteils zersetzt worden. Weitere Metallcarbonyle wurden nicht beobachtet (IR-spektroskopisch).

Umsetzung von $W(CO)_5AsMe_2Cl$ mit Iod

0,05 g (0,10 mmol) $W(CO)_5AsMe_2Cl$ und 0,03 g (0,10 mmol) Iod reagierten bei 20°C in 20 ml Benzol unter CO-Gas-Entwicklung und Zersetzung des Metallcarbonyls.

Umsetzung von $W(CO)_5AsMe_2I$ mit Iod zu 1f und 14

0,55 g (0,99 mmol) $W(CO)_5AsMe_2I$ und 0,25 g (0,99 mmol) Iod wurden in 10 ml Benzol bei 20°C 3 h gerührt. Es war ein Gemisch von 1f und 14 entstanden, das zur Kristallisation in 1 ml Benzol auf 5°C gekühlt wurde. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die Kristalle mit 2 ml Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Es hinterblieben 0,05 g (6%) 14. 1f wurde IR-spektroskopisch durch Vergleich mit 1a identifiziert.

Umsetzung von $W(CO)_5NMe_3$ mit Iod zu 1g

0,24 g (0,63 mmol) $W(CO)_5NMe_3$ und 0,16 g (0,63 mmol) Iod wurden in 20 ml Benzol bei 20°C 1 h gerührt. Danach wurde das Vorliegen des zersetzlichen 1g und des Komplexes $[W(CO)_4]_2$ IR-spektroskopisch festgestellt. Die Isolierung von 1g gelang nicht.

Umsetzung von $W(CO)_5NEt_3$ mit Iod zu 1h

0,50 g (1,18 mmol) $W(CO)_5NEt_3$ und 0,32 g (1,26 mmol) Iod wurden in 20 ml Benzol bei 20°C 1 h gerührt. Dabei konnte das zersetzliche 1h in der Reaktionslösung IR-spektroskopisch identifiziert werden.

Umsetzung von $W(CO)_5SMe_2$ mit Iod zu 1i

0,31 g (0,80 mmol) $W(CO)_5SMe_2$ wurden in 10 ml Hexan bei $0^\circ C$ mit 0,20 g (0,80 mmol) Iod versetzt. Danach entwich 3 h lang CO-Gas. Ein IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte Tetracarbonylmetall-Absorptionsbanden wie das IR-Spektrum von 1a und sprach für das Vorliegen von 1i. Die Reaktionslösung wurde durch eine dünne Schicht Kieselgel (s.S.92) filtriert, wobei alle Metallcarbonyle zersetzt wurden.

Umsetzung von $Mo(CO)_5AsMe_3$ mit Iod bei $20^\circ C$

0,07 g (0,21 mmol) $Mo(CO)_5AsMe_3$ und 0,05 g (0,21 mmol) Iod wurden in 5 ml Ethanol bei $20^\circ C$ gerührt. Nach der Zugabe begann die Entwicklung von CO-Gas. Die klare, rote Reaktionslösung zeigte nach 6 h keine Veränderung mehr und enthielt $Mo(CO)_5AsMe_3$ als einzigen Carbonylmetallkomplex. Die weitere Zugabe von zweimal 0,03 g (0,12 mmol) Iod innerhalb von 16 h bewirkte die vollständige Zersetzung des Ausgangskomplexes. Ein Metallcarbonyl des Typs IV wurde nicht beobachtet.

Umsetzung von $Mo(CO)_5AsMe_3$ mit Iod bei $-65^\circ C$

0,21 g (0,60 mmol) $Mo(CO)_5AsMe_3$ wurden in 10 ml THF bei $-65^\circ C$ mit 0,15 g (0,60 mmol) Iod in 15 ml THF innerhalb von 20 Min. versetzt und 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde i.Vak. zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit 10 ml kaltem Benzol extrahiert. Der Extrakt wurde auf 3 ml eingedunstet und zur Kristallisation 1 ml Hexan zugesetzt. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die Kristalle i.Hochvak. bei $40^\circ C$ von $Mo(CO)_6$ befreit. Dabei zersetzte sich die Substanz unter Dunkelfärbung. Die verbliebene Masse wurde in 3 ml Benzol gelöst, filtriert und wie oben kristallisiert. Es wurden 0,01 g (3%) gelbes, kristallines 9 erhalten.

Umsetzung von $W(CO)_5AsMe_3$ mit Brom bei $-10^\circ C$

0,11 g (0,25 mmol) $W(CO)_5AsMe_3$ wurden in 10 ml Hexan bei $-10^\circ C$ langsam mit einer etwa 0,1 molaren Brom-Lösung in Hexan versetzt. Nach sofortiger Reaktion fiel ein gelber Niederschlag aus, und IR-spektroskopisch war in der Lösung unverbrauchtes $W(CO)_5AsMe_3$ zu erkennen. Es wurde weitere Brom-Lösung bis zur beginnenden Dunkelfärbung des Niederschlages zugesetzt und dann 15 Min. gerührt, wobei die ausgefallene Substanz sich wieder gelb färbte. Sie wurde kalt abfiltriert, mit 2 ml kaltem Hexan bei $-10^\circ C$ gewaschen und aus 1 ml Benzol und 3 ml Hexan umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die Kristalle bei $20^\circ C$ 10 Min. i.Vak. getrocknet. Die Ausbeute

Verbindungen kristallisierten nicht und zersetzten sich zunehmend. Es konnte keine Komponente identifiziert werden.

Umsetzung von $W(CO)_5P(OMe)_3$ mit Iod

0,90 g (2,00 mmol) $W(CO)_5P(OMe)_3$ wurden in 8 ml Benzol bei 20°C mit 0,46 g (1,80 mmol) Iod in 6 ml Benzol unter Zutropfen versetzt. Nach vollständiger Iodzugabe war der Ausgangskomplex größtenteils zersetzt worden. Weitere Metallcarbonyle wurden nicht beobachtet (IR-spektroskopisch).

Umsetzung von $W(CO)_5AsMe_2Cl$ mit Iod

0,05 g (0,10 mmol) $W(CO)_5AsMe_2Cl$ und 0,03 g (0,10 mmol) Iod reagierten bei 20°C in 20 ml Benzol unter CO-Gas-Entwicklung und Zersetzung des Metallcarbonyls.

Umsetzung von $W(CO)_5AsMe_2I$ mit Iod zu 1f und 14

0,55 g (0,99 mmol) $W(CO)_5AsMe_2I$ und 0,25 g (0,99 mmol) Iod wurden in 10 ml Benzol bei 20°C 3 h gerührt. Es war ein Gemisch von 1f und 14 entstanden, das zur Kristallisation in 1 ml Benzol auf 5°C gekühlt wurde. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die Kristalle mit 2 ml Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Es hinterblieben 0,05 g (6%) 14. 1f wurde IR-spektroskopisch durch Vergleich mit 1a identifiziert.

Umsetzung von $W(CO)_5NMe_3$ mit Iod zu 1g

0,24 g (0,63 mmol) $W(CO)_5NMe_3$ und 0,16 g (0,63 mmol) Iod wurden in 20 ml Benzol bei 20°C 1 h gerührt. Danach wurde das Vorliegen des zersetzlichen 1g und des Komplexes $[W(CO)_4]_2$ IR-spektroskopisch festgestellt. Die Isolierung von 1g gelang nicht.

Umsetzung von $W(CO)_5NEt_3$ mit Iod zu 1h

0,50 g (1,18 mmol) $W(CO)_5NEt_3$ und 0,32 g (1,26 mmol) Iod wurden in 20 ml Benzol bei 20°C 1 h gerührt. Dabei konnte das zersetzliche 1h in der Reaktionslösung IR-spektroskopisch identifiziert werden.

Umsetzung von $W(CO)_5SMe_2$ mit Iod zu 1i

0,31 g (0,80 mmol) $W(CO)_5SMe_2$ wurden in 10 ml Hexan bei $0^\circ C$ mit 0,20 g (0,80 mmol) Iod versetzt. Danach entwich 3 h lang CO-Gas. Ein IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte Tetracarbonylmetall-Absorptionsbanden wie das IR-Spektrum von 1a und sprach für das Vorliegen von 1i. Die Reaktionslösung wurde durch eine dünne Schicht Kieselgel (s.S.92) filtriert, wobei alle Metallcarbonyle zersetzt wurden.

Umsetzung von $Mo(CO)_5AsMe_3$ mit Iod bei $20^\circ C$

0,07 g (0,21 mmol) $Mo(CO)_5AsMe_3$ und 0,05 g (0,21 mmol) Iod wurden in 5 ml Ethanol bei $20^\circ C$ gerührt. Nach der Zugabe begann die Entwicklung von CO-Gas. Die klare, rote Reaktionslösung zeigte nach 6 h keine Veränderung mehr und enthielt $Mo(CO)_5AsMe_3$ als einzigen Carbonylmetallkomplex. Die weitere Zugabe von zweimal 0,03 g (0,12 mmol) Iod innerhalb von 16 h bewirkte die vollständige Zersetzung des Ausgangskomplexes. Ein Metallcarbonyl des Typs IV wurde nicht beobachtet.

Umsetzung von $Mo(CO)_5AsMe_3$ mit Iod bei $-65^\circ C$

0,21 g (0,60 mmol) $Mo(CO)_5AsMe_3$ wurden in 10 ml THF bei $-65^\circ C$ mit 0,15 g (0,60 mmol) Iod in 15 ml THF innerhalb von 20 Min. versetzt und 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde i.Vak. zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit 10 ml kaltem Benzol extrahiert. Der Extrakt wurde auf 3 ml eingedunstet und zur Kristallisation 1 ml Hexan zugesetzt. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die Kristalle i.Hochvak. bei $40^\circ C$ von $Mo(CO)_6$ befreit. Dabei zersetzte sich die Substanz unter Dunkelfärbung. Die verbliebene Masse wurde in 3 ml Benzol gelöst, filtriert und wie oben kristallisiert. Es wurden 0,01 g (3%) gelbes, kristallines 9 erhalten.

Umsetzung von $W(CO)_5AsMe_3$ mit Brom bei $-10^\circ C$

0,11 g (0,25 mmol) $W(CO)_5AsMe_3$ wurden in 10 ml Hexan bei $-10^\circ C$ langsam mit einer etwa 0,1 molaren Brom-Lösung in Hexan versetzt. Nach sofortiger Reaktion fiel ein gelber Niederschlag aus, und IR-spektroskopisch war in der Lösung unverbrauchtes $W(CO)_5AsMe_3$ zu erkennen. Es wurde weitere Brom-Lösung bis zur beginnenden Dunkelfärbung des Niederschlages zugesetzt und dann 15 Min. gerührt, wobei die ausgefallene Substanz sich wieder gelb färbte. Sie wurde kalt abfiltriert, mit 2 ml kaltem Hexan bei $-10^\circ C$ gewaschen und aus 1 ml Benzol und 3 ml Hexan umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die Kristalle bei $20^\circ C$ 10 Min. i.Vak. getrocknet. Die Ausbeute

betrug 0,05 g (32%) an gelbem 7c.

Umsetzung von $W(CO)_5AsMe_3$ mit Chlorgas bei $-20^{\circ}C$

0,14 g (0,32 mmol) $W(CO)_5AsMe_3$ reagierten in 10 ml Hexan bei $-20^{\circ}C$ mit trockenem Chlorgas, das in den Gasraum über der Reaktionslösung diffundieren konnte, wobei ein Stickstoffgegenstrom seine Dosierung ermöglichte. Die Stickstoffzuleitung wurde am Schlenkansatz des Kolbens angeschlossen. Der Chlorgasanschluß befand sich an einem Schliff-Glasrohr, das dem Kolben aufgesetzt war und durch ein Oberdruckventil gegen den Luftraum abgeschlossen wurde. Mit dem Stickstoffstrom konnte das Chlorgas rasch und vollständig aus dem Gasraum über der Reaktionslösung vertrieben werden. Der Niederschlag wurde wie vorstehend beschrieben isoliert. Die Ausbeute betrug 0,04 g (22%) an gelbem, kristallinem 8c.

Umsetzung von $W(CO)_5py$ mit Iod

0,10 g (0,25 mmol) $W(CO)_5py$ wurden in 20 ml Hexan bei $20^{\circ}C$ mit 0,06 g (0,25 mmol) Iod in 10 ml Benzol versetzt. Nach 2 h wurde die Mutterlauge i.Vak. auf 3 ml eingengt, auf $0^{\circ}C$ zur Kristallisation gekühlt, die erhaltenen Kristalle abfiltriert und mit 2 ml Hexan gewaschen. Die gelben Kristalle wurden 2 h i.Vak. getrocknet, wobei 0,10 g (20%) $[WI_2(CO)_4]_2$ verblieben. Die UV-Bestrahlung einer wie vorstehend hergestellten Reaktionslösung führte zu dem gleichen Komplex.

Umsetzung von $Mo(CO)_5pip$ mit Iod

0,20 g (0,62 mmol) $Mo(CO)_5pip$ wurden in 10 ml Benzol mit 0,16 g (0,62 mmol) Iod in 10 ml Hexan versetzt. Nach 2 h wurde die Reaktionslösung i.Vak. zur Trockne eingengt und ein rotes Öl erhalten, das IR-spektroskopisch nur $[MoI_2(CO)_4]_2$ erkennen ließ. Die UV-Bestrahlung der Lösung dieses Öls in 20 ml Benzol führte zur Zersetzung der Metallcarbonyle.

Umsetzung von $W(CO)_5PPh_3$ mit Iod

0,60 g (1,00 mmol) $W(CO)_5PPh_3$ wurden in 20 ml Benzol bei $20^{\circ}C$ mit 0,26 g (1,00 mmol) Iod in 10 ml Benzol 2 h gerührt. Dabei wurden 22 ml CO-Gas aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurde ein rotes Öl erhalten, das mit 5 ml Benzol zur Entfernung des Ausgangskomplexes ge-

waschen wurde. Es enthielt als einzige identifizierbare Substanz $[\text{W}(\text{CO})_4]_2$. Daraufhin wurde das Öl in 20 ml Chloroform gelöst, 0,26 g (1,00 mmol) PPh_3 zugesetzt und 1 h bei 20°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde danach filtriert und zur Kristallisation i.Vak. auf 2 ml eingeeengt. Die erhaltenen Kristalle wurden mit 2 ml Hexan gewaschen, i.Hochvak. getrocknet und bestanden aus 0,20 g (19%) 19d ⁴⁸⁾.

Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{H}$ mit Iod zu 14

0,77 g (1,80 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{H}$ wurden in 4 ml Benzol bei 20°C mit 0,92 g (3,60 mmol) Iod in 50 ml ⁵₂ Benzol unter Zutropfen innerhalb von 90 Min. versetzt. Es entwichen dabei Kohlenmonoxid und Iodwasserstoff. Die Reaktionslösung wurde auf 5 ml eingeeengt, 2 ml Hexan zur Kristallisation zugegeben, die Kristalle abfiltriert und zweimal mit 3 ml Hexan gewaschen. Nach Trocknen der Kristalle i.Hochvak. wurde eine Ausbeute von 0,76 g (43%) an rotem 14 erhalten.

Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{H}$ mit Iod in Gegenwart von NEt_3 zu $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{I}$

0,33 g (0,77 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{H}$ wurden in 10 ml Benzol mit 0,07 g (0,77 mmol) NEt_3 und 0,20 g (0,78 mmol) Iod auf einmal versetzt und 1 h bei 20°C gerührt. Es wurde wie vorstehend aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 0,19 g (44%) $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{I}$. Der Komplex zersetzte sich innerhalb von 2 Tagen bei 0°C .

Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{H}$ mit Iod in Gegenwart von NEt_3 zu $[\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2]_2$

1,25 g (2,90 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{H}$ wurden in 40 ml Benzol mit 0,26 g (2,90 mmol) NEt_3 und unter langsamem Zutropfen mit 0,75 g (3,00 mmol) Iod in 10 ml THF bei 20°C versetzt. Die rotbraune Lösung wurde 48 h gerührt, wobei gelbe Kristalle anfielen. Nach Einengen i.Vak. auf 10 ml wurden die Kristalle abfiltriert und aus 5 ml Benzol umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde dekantiert, die Kristalle mit 2 ml Hexan gewaschen, i.Vak. 2 h getrocknet und so eine Ausbeute von 0,62 g (50%) an $[\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2]_2$ erhalten.

Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{H}$ mit Iod

0,06 g (0,20 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{H}$ wurden in 5 ml Ethanol bei 20°C mit 0,10 g (0,40 mmol) Iod versetzt. Nach geringer Gasentwicklung über einen Zeitraum von 6 h enthielt die Reaktionslösung neben unverbrauchtem Ausgangskomplex einen weiteren Pentacarbonylmetallkomplex, der IR-spektroskopisch als $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{I}$ identifiziert wurde (vgl. ⁶⁴) und $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{I}$ in Tabelle 4a). Sein IR-Spektrum einer Cyclohexanlösung zeigte Banden bei $\nu: 2057\text{s}$ 1988s 1966m 1955s 1951m . Die weitere Iodzugabe zersetzte die Metallcarbonyle.

Umsetzung von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2]_2$ mit Iod

0,12 g (0,14 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2]_2$ wurden in 10 ml Benzol mit 0,04 g (0,14 mmol) Iod versetzt und 3 h bei 20°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde danach durch eine dünne Aktivkohleschicht filtriert, die mit 2 ml Benzol gewaschen wurde. Das Filtrat wurde i.Vak. auf 2 ml eingengt, 0,5 ml Hexan zur Kristallisation zugesetzt und auf 0°C gekühlt. Dabei bestand die erste Kristallfraktion aus 0,03 g (22%) unverbrauchtem $[\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2]_2$. Als zweite Fraktion fielen nach weiterem Einengen der Mutterlauge 0,02 g (7%) 14 an. Die Mutterlauge wurde dann i.Vak. zur Trockne eingengt und der ölige Rückstand IR-spektroskopisch als $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{I}$ identifiziert.

Umsetzung von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2]_2$ mit einem Iod-Überschuß

0,14 g (0,16 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2]_2$ wurden in 10 ml Benzol mit 0,12 g (0,49 mmol) Iod unter CO-Atmosphäre versetzt. Nach 3 h Reaktionszeit bei 20°C waren 14 ml CO-Gas entwichen. Die Aufarbeitung wie vorstehend ergab 0,13 g (41%) 14. In der Reaktionslösung wurde 1f IR-spektroskopisch im Gemisch mit 14 durch Vergleich mit 1a identifiziert.

Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{SbMe}_3$ mit einem Gemisch von Iod und Brom

0,29 g (0,59 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{SbMe}_3$ wurden mit 0,12 g (0,59 mmol) einer Lösung eines 1:1-Gemisches von Brom und Iod in 6 ml Benzol versetzt und nach Methode B (s.S.96) aufgearbeitet. Es wurden 0,15 g (35%) 1c und 0,10 g eines Gemisches von $\text{W}(\text{CO})_5\text{SbMe}_3$, $[\text{W}(\text{CO})_5\text{SbMe}_2]_2$ und $\text{SbMe}_3\text{Hal}_2$ ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) erhalten (nach IR-Spektren).

Umsetzung von $W(CO)_5SbMe_3$ mit Iodbromid zu 1c

0,06 g (0,12 mmol) $W(CO)_5SbMe_3$ wurden mit 0,03 g (0,12 mmol) IBr in 20 ml Benzol bei 20°C versetzt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung nach Methode B (s.S.96) ergab etwa 10 mg an 1c.

Umsetzung von $W(CO)_5SbMe_3$ mit Brom zu $[WBr_2(CO)_4]_2$

Zu 0,27 g (0,55 mmol) $W(CO)_5SbMe_3$ wurden in 10 ml Hexan bei -20°C 6 ml einer etwa 0,1 molaren Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff getropft. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit 4 ml Hexan und 2 ml Benzol gewaschen und 10 Min. bei 20°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,15 g (60%) an $[WBr_2(CO)_4]_2$.

Umsetzung von $W(CO)_5SbMe_3$ mit Chlor zu 8f und $[WCl_2(CO)_4]_2$

0,40 g (0,81 mmol) $W(CO)_5SbMe_3$ wurden bei -30°C mit einer gesättigten Chlor-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Dabei bildete sich ein gelber Niederschlag, und es wurde keine Chlor-Lösung mehr zugesetzt, sobald der Niederschlag sich dunkler färbte. Nach der Aufarbeitung wie vorstehend verblieben 0,3 g eines Gemisches von 8f, $[WCl_2(CO)_4]_2$ und $SbMe_3Cl_2$ (IR-spektroskopisch).

Thermische Umwandlung von 1b unter Bildung von 6c

2,06 g (3,08 mmol) 1b wurden in 30 ml Benzol 20 h auf 60°C, 10 h auf 70°C und danach 32 h auf 80°C bis zur vollständigen Umwandlung von 1b erhitzt (¹H-NMR-spektroskopisch). Die Lösung wurde auf 20°C abgekühlt, mit 10 mg Aktivkohle aufgeschwemmt, vom Niederschlag filtriert und i.Vak. zur Trockne eingengt. Der verbliebene Rückstand wurde mit 5 ml Hexan extrahiert. Die erhaltene Hexanlösung wurde i.Vak. auf 2 ml eingengt und zur Kristallisation auf -10°C gekühlt. Dabei kristallisierten 0,03 g (2%) $W(CO)_5AsMe_3$ und 0,03 g (2%) $[W(CO)_4]_2$ ^{144) neben}einander. Der bei der Extraktion mit Hexan verbliebene Rückstand wurde nochmals mit 10 ml Benzol ausgezogen und löste sich dabei weitgehend. Die Benzollösung wurde i.Vak. auf 5 ml eingengt, 2 ml Hexan zugesetzt und bei 0°C 1,12 g (48%) 6c kristallisiert. Der Frittenrückstand der Filtration der Reaktionslösung bestand aus 0,67 g (33 Gew.%) Wolframiodiden, die in Benzol unlöslich waren und auch vor der Zugabe von Aktivkohle eine schwarzblaue Farbe besaßen.

2.2. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe $MHal_2(CO)_3LL'$ (IVa)

Die Komplexe 6 - 21 wurden nach Darstellungsmethoden gewonnen, die im folgenden Text in allgemeiner Form beschrieben werden. Die detaillierten Angaben ihrer Synthese und Charakterisierung sind in den Tabellen 43 und 44 zusammengestellt.

Methode A besteht in der CO-Substitution von Komplexen des Typs IV mit Lewis-Basen L' zu Komplexen des Typs IVa.

Variante A-1: Die angegebene Menge des Ausgangskomplexes IV wurde in dem aufgeführten Lösungsmittel bei der genannten Reaktionstemperatur mit der betreffenden Lewis-Base L' versetzt. Die Komplexe 1c, 2a, 2b, 4a und 4b wurden jeweils frisch hergestellt und ohne weitere Aufarbeitung direkt in ihren Reaktionslösungen eingesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung filtriert, falls ein dunkler Niederschlag entstanden war, dann bei 20°C i.Vak. auf 2-5 ml eingengt, mit Kohlenmonoxid gesättigt, mit 1-2 ml Hexan versetzt und zur Kristallisation auf etwa 0° - 10°C gekühlt. Das Produkt wurde im Falle mangelhafter Reinheit aus etwa 1 ml Hexan und 2-3 ml Benzol umkristallisiert, die Mutterlauge dekantiert und die verbliebenen Kristalle mit 2-5 ml Hexan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurden die Komplexe i.Hochvak. oder i.Vak. in der genannten Trocknungsdauer von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Variante A-2: Die nach Variante A-1 erhaltene Reaktionslösung wurde mit Kohlenmonoxid verblasen und die verbliebenen Kristalle mit 1-2 ml Hexan gewaschen. Die empfindlichen Substanzen wurden danach 10 Min. i.Vak. getrocknet und bei 0°C gelagert.

Variante A-3: Die nach Variante A-1 gewonnene Reaktionslösung des Komplexes IVa wurde i.Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand in 10-15 ml Benzol aufgenommen und die Komplexe IVa durch Zugabe von 10-30 ml Hexan ausgefällt. Die Lösung wurde danach i.Vak. auf die Hälfte eingengt, der feinkristalline Niederschlag abfiltriert und i.Hochvak. getrocknet oder die Reinigungsoperation gegebenenfalls wiederholt.

Variante A-4: Die nach Variante A-1 gewonnene Reaktionslösung des Komplexes IVa wurde i.Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand in 10 ml THF und 5 ml Ethanol aufgenommen und zur Kristallisation auf -30°C gekühlt. Die Mutterlauge wurde dann rasch dekantiert und die verbliebenen Kristalle i.Hochvak. getrocknet.

Methode B besteht in der Darstellung von Komplexen des Typs IVa aus den Zweikernkomplexen des Typs II und den Lewis-Basen L.

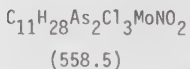
Die Komplexe des Typs II wurden in dem angegebenen Lösungsmittel bei 20°C mit der Lewis-Base L versetzt. Dabei wurden die Komplexe $[\text{WBr}_2(\text{CO})_4]_2$ und $[\text{WCl}_2(\text{CO})_4]_2$ jeweils frisch hergestellt. Nach ihrer vollständigen Umsetzung wurde die Reaktionslösung filtriert und i.Vak. zur Kristallisation eingengt. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die Kristalle mit 2-5 ml Hexan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurden sie i.Hochvak. getrocknet.

Methode C besteht in der Umsetzung von Metallhexacarbonylen $\text{M}(\text{CO})_6$ mit den Dihalogeniden LHal_2 unter UV-Strahlung, wobei auch Komplexe des Typs IVa gebildet werden.

Die angegebenen Mengen der Metallocarbonyle $\text{M}(\text{CO})_6$ und der Dihalogenide LHal_2 wurden in der genannten Menge Benzol unter gutem Rühren bei 40°C mit UV-Licht bestrahlt. Nach der beendeten CO-Gas-Entwicklung wurde die Reaktionslösung i.Vak. auf 1/3 ihres Volumens eingengt, mit CO-Gas gesättigt (dieses entfällt bei der Darstellung von 12) und mit der gleichen Menge an Hexan aufgefüllt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und nach der Entfernung von $\text{M}(\text{CO})_6$ (M = Mo, W) bei 40°C i.Hochvak. mit 5-10 ml Benzol gewaschen. Das verbliebene $[\text{MHal}_2(\text{CO})_4]_2$ wurde i. Hochvak. getrocknet. Das Filtrat wurde i.Vak. zur Trockne eingengt und die zurückgebliebene Substanz i.Hochvak. von $\text{M}(\text{CO})_6$ befreit. Durch Umkristallisieren aus 2-5 ml Benzol und 5-10 ml Hexan wurde aus diesem Rückstand der Komplex des Typs IVa gewonnen und zuletzt i.Hochvak. getrocknet.

Trimethylammonium-dicarbonyl-trichloro-bis(trimethylarsan)-molybdat(-1) (13)

0,04 g (0,09 mmol) 12 und 0,01 g (0,10 mmol) Trimethylammoniumchlorid wurden in 6 ml Ethanol bei 20°C 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einem Stickstoffstrom langsam bis auf 1 ml eingengt, wobei gelbe Kristalle gebildet wurden. Diese wurden durch Dekantieren der Mutterlauge abgetrennt und mit 2 ml Cyclohexan gewaschen. Nach Trocknen i.Hochvak. verblieben 0,03 g (60%) 13, das sich, ohne zu schmelzen, ab 140°C zersetzte.



Ber.	C 23.66	H 5.05	Cl 19.04	N 2.51
Gef.	C 23.88	H 5.34	Cl 19.06	N 2.36

Tabelle 43: Darstellung der Komplexe 6 - 21

Komplex Variante		Ausgangsverbindungen		Ligand		Reaktions- zeit temp. dauer		Trock- nungs- dauer		Ausbeute	
		Metallcarbonyl									
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]		[mmol]		[ml]		[g]		[ml]	
		[g]									

Tabelle 43: Fortsetzung 1

Komplex Variante		Ausgangsverbindungen		Ligand		Reaktions- zeit temp.		Trock- Ausbeute	
		Metallcarbonyl				[Min.] [°C]		[g] [%]	
		[g]	[mmol]	Lsgm.	[ml]	[g]	[mmol]	Lsgm.	[ml]
<u>7c</u>	C	W(CO) ₆	1,06	3,00	Benzol	20	0,84 ^{c)}	3,00	--
<u>7d</u>	A-1	2a	0,66	1,25	Hexan	20	0,53	3,20	Ether
<u>7e</u>	A-1	2b	0,14	0,25	Hexan	10	0,11	0,64	Ether
<u>7f</u>	B	II, M=W Hal=Br	1,00	1,00	Chloro- form	20	0,53	3,20	Ether
<u>8a</u>	A-1	4a	0,12	0,14	Hexan	10	0,01	0,18	--
<u>8b</u>	A-1	4a	0,04	0,05	Hexan.	10	0,03	0,24	Ether
<u>8c</u>	C	W(CO) ₆	1,06	3,00	Benzol	20	0,58 ^{e)}	3,00	--
<u>8d</u>	A-1	4a	0,10	0,12	Hexan	10	0,05	0,32	Ether
<u>8e</u>	A-1	4b	0,12	0,27	Hexan	10	0,21	1,28	Ether
<u>8f</u>	B	II, M=W Hal=Cl	0,52	0,57	Benzol	10	0,21	1,28	Ether
<u>9</u>	C	Mo(CO) ₆	0,80	3,00	Benzol	60	1,12 ^{a)}	3,00	--
<u>10</u>	C	Mo(CO) ₆	0,80	3,00	Benzol	60	0,84 ^{c)}	3,00	--
<u>11</u>	C	Mo(CO) ₆	0,54	2,00	Benzol	40	0,38 ^{e)}	2,00	--
<u>12</u>	C	Mo(CO) ₆	0,76	2,88	Benzol	60	0,55 ^{e)}	2,88	--
<u>14</u>	B	II, M=W Hal=I	0,78	0,71	Benzol	20	0,33	1,42	--

c) AsMe₃Br₂ d) dazu 0,39 g (14%) [WBr₂(CO)₄]₂ und 0,24 g (23%) W(CO)₆ e) AsMe₃Cl₂ f) dazu 0,54 g (25%) [WCl₂(CO)₄]₂ und 0,14 g (13%) W(CO)₆ g) dazu 0,64 g (23%) [MoI₂(CO)₄]₂ und 0,20 g (25%) Mo(CO)₆ h) dazu 0,40 g (18%) [MoBr₂(CO)₄]₂ und 0,24 g (30%) Mo(CO)₆ i) dazu 0,28 g (52%) Mo(CO)₆

Fortsetzung 2 S.111

Tabelle 43: Fortsetzung 2

Komplex Variante		Ausgangsverbindungen		Ligand		Reaktions- zeit temp.		Trock- nungs- dauer							
		Metallcarbonyl				[Min.]		[h]							
		[g]	[mmol]	[g]	[ml]	[g]	[mmol]	[g]	[%]						
15a	A-1	1a	0,46	0,74	Hexan	20	0,08	0,74	Hexan	16	120	20	14	0,42	81
15b	A-1	1b	0,48	0,72	Hexan	20	0,08	0,72	Hexan	16	120	20	14	0,40	74
15c	A-1	1c	0,35	0,49	Hexan	20	0,05	0,49	Hexan	11	120	20	14	0,20	51
15d	B	II, M= W Hal= I	0,93	0,85	Benzol	20	0,48	4,57	--	--	1200	22	14	0,46	37
16a	A-1	1a	0,60	0,96	Hexan	40	0,07	0,36	Hexan	23	120	20	14	0,52	67
16b	A-1	1b	0,62	0,93	Hexan	25	0,19	0,93	Hexan	22	120	20	14	0,56	71
16c	A-1	1c	0,24	0,33	Hexan	25	0,07	0,33	Hexan	8	120	20	14	0,06	20
16d	C	II, M= W Hal= I	0,47	0,43	Aceto- nitril	20	0,36	1,72	Aceto- nitril	20	120	20	14	0,35	44
17a	A-3	1a	0,90	1,40	Benzol	20	0,50	1,40	Benzol	40	60	20	14	0,52	38
17b	A-3	1b	0,94	1,40	Benzol	20	0,50	1,40	Benzol	40	60	20	14	0,45	32
17c	A-3	1c	0,50	0,70	Benzol	20	0,25	0,70	Benzol	20	60	20	14	0,05	7
17d	A-3	1a	0,43	0,69	Benzol	20	0,30	0,69	Benzol	20	60	20	14	0,58	81
17e	A-3	1b	0,46	0,69	Benzol	20	0,30	0,69	Benzol	20	60	20	14	0,63	85
17f	A-3	1c	0,69	0,96	Benzol	20	0,42	0,96	Benzol	20	60	20	14	0,69	64
18a	A-1	1a	0,32	0,50	Hexan	10	0,06	0,50	Hexan	10	120	20	14	0,29	80
18b	A-1	1b	0,34	0,50	Hexan	10	0,06	0,50	Hexan	10	120	20	14	0,30	78
18c	A-2	1c	0,28	0,39	Hexan	20	0,05	0,40	Hexan	20	60	20	1/6	0,13	41
18d	B	II, M= W Hal= I	0,41	0,37	Hexan	40	0,19	1,50	--	--	600	20	14	0,43	75

Fortsetzung 3 S.112

Tabelle 43: Fortsetzung 3

Komplex Variante		Ausgangsverbindungen		Ligand		Reaktions- zeit temp. [Min][°C]	Trock- nungs- dauer [h]	Ausbeute	
		Metallcarbonyl	[g]	[mmol]	[g]			[g]	[%]
<u>19a</u>	A-1	<u>1a</u>	0,34	0,52	Hexan	20	0,14	0,52	--
<u>19b</u>	A-1	<u>1b</u>	0,32	0,48	Hexan	20	0,13	0,48	--
<u>19c</u>	A-1	<u>1c</u>	0,10	0,14	Hexan	20	0,04	0,14	--
<u>19d</u>	B	II, M= W Hal= I	0,15	0,14	Chloro- form	10	0,14	0,54	--
<u>20a</u>	A-1	<u>1a</u>	0,32	0,50	Toluol	15	0,04	0,50	Toluol
<u>20b</u>	A-1	<u>1b</u>	0,34	0,50	Toluol	10	0,04	0,50	Toluol
<u>20c</u>	A-2	<u>1c</u>	0,02 ₀	0,03 ₀	Hexan	10	0,002	0,03 ₀	Hexan
<u>21a</u>	A-4	<u>1a</u>	0,33	0,53	Benzol	20	0,08	0,53	--
<u>21b</u>	A-1	<u>1b</u>	0,26	0,39	Benzol	20	0,06	0,39	--
<u>21c</u>	A-1	<u>1c</u>	0,22	0,30	Benzol	8	0,05	0,30	THF

Tabelle 44: Charakterisierung der Komplexe 6 - 21

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	M	X
6a	Tricarbonyl-diiodo-bis(trimethylphosphan)-wolfram	gelb	209-212 (u.Zers.)	$C_9H_{18}I_2O_3P_2W$ (673.8)	16.04 15.78	16.04 15.78	2.69 2.80	W 27.28 W 26.80	
6b	Tricarbonyl-diiodo-(trimethylarsan)-wolfram	gelb	203-205 (u.Zers.)	$C_9H_{18}AsI_2O_3PW$ (717.8)	Molmasse 667 15.06 15.18	667 15.06 15.18	2.53 2.48	W 25.61 W 25.52	(dampfdruckosmom.)
6c	Tricarbonyl-diiodo-bis(trimethylarsan)-wolfram	orange	200-203 (u.Zers.)	$C_9H_{18}As_2I_2O_3W$ (761.7)	Molmasse 665 14.19 14.34	665 14.19 14.34	2.38 2.46	W 24.14 W 24.06	(dampfdruckosmom.)
6d	Tricarbonyl-diiodo-(trimethylphosphan)-(trimethylstiban)-wolfram	orange-gelb	184-185 (u.Zers.)	$C_9H_{18}I_2O_3PSbW$ (764.6)	Molmasse 743 14.14 14.31	743 14.14 14.31	2.37 2.31	W 24.04 W 24.16	(dampfdruckosmom.)
6e	Tricarbonyl-diiodo-(trimethylarsan)-(trimethylstiban)-wolfram	orange	170-171 (u.Zers.)	$C_9H_{18}AsI_2O_3SbW$ (808.6)	13.37 13.44	13.37 13.44	2.24 2.18	W 22.74 W 22.36	
6f	Tricarbonyl-diiodo-bis(trimethylstiban)-wolfram	orange	191-192 (u.Zers.)	$C_9H_{18}I_2O_3Sb_2W$ (855.4)	Molmasse 828 12.64 12.71	828 12.64 12.71	2.12 2.05	W 21.49 W 21.22	(dampfdruckosmom.)
7a	Dibromo-tricarbonyl-bis(trimethylphosphan)-wolfram	gelb	141-146 (u.Zers.)	$C_9H_{18}Br_2O_3P_2W$ (579.9)	Molmasse 820 18.64 19.44	820 18.64 19.44	3.13 3.35	W 31.71 Br 27.56 W 31.75 Br 28.85	(dampfdruckosmom.)

Fortsetzung 1 S.114

Tabelle 44: Fortsetzung 1

Komplex	Name	Farbe	Schmp. t°C	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	M	X
<u>7b</u>	Dibromo-tricarbonyl-(tri-methylarsan)-(trimethylphosphan)-wolfram	gelb	168-174 (u. Zers.)	$C_9H_{18}AsBr_2O_3PW$ (623.8)	17.33 17.54	17.33 17.54	2.91 2.87		Br 25.62 Br 25.50
<u>7c</u>	Dibromo-tricarbonyl-bis-trimethylarsan)-wolfram	gelb	177-178 (u. Zers.)	$C_9H_{18}As_2Br_2O_3W$ (667.8)	16.19 16.54	16.19 16.54	2.77 2.75		Br 23.93 Br 24.24
<u>7d</u>	Dibromo-tricarbonyl-(tri-methylphosphan)-(trimethylstiban)-wolfram	gelb	130-135 (u. Zers.)	$C_9H_{18}Br_2O_3PSbW$ (670.6)	16.12 16.27	16.12 16.27	2.71 2.96		Br 23.83 Br 23.91
<u>7e</u>	Dibromo-tricarbonyl-(tri-methylarsan)-(trimethylstiban)-wolfram	gelb	148-150 (u. Zers.)	$C_9H_{18}AsBr_2O_3SbW$ (714.6)	15.13 15.38	15.13 15.38	2.54 2.65		Br 22.37 Br 22.11
<u>7f</u>	Dibromo-tricarbonyl-bis-(trimethylstiban)-wolfram	gelb	107-114 (u. Zers.)	$C_9H_{18}Br_2O_3Sb_2W$ (761.4)	14.20 14.40	14.20 14.40	2.38 2.48	W 24.15 W 23.34	Br 21.03 Br 20.99
<u>8a</u>	Tricarbonyl-dichloro-bis-(trimethylphosphan)-wolfram	gelb	113-116 (u. Zers.)	$C_9H_{18}Cl_2O_3PW$ (490.9)	22.02 21.61	22.02 21.61	3.70 4.06	W 37.45 W 38.46	
<u>8b</u>	Tricarbonyl-dichloro-(tri-methylarsan)-(trimethylphosphan)-wolfram	gelb	147-148 (u. Zers.)	$C_9H_{18}AsCl_2O_3PW$ (534.9)	20.21 20.89	20.21 20.89	3.39 3.21	Cl 13.26 Cl 13.77	
<u>8c</u>	Tricarbonyl-dichloro-bis-(trimethylarsan)-wolfram	gelb	160-163 (u. Zers.)	$C_9H_{18}As_2Cl_2O_3W$ (578.8)	18.68 18.75	18.68 18.75	3.13 3.07	Cl 12.25 Cl 12.44	
								Molmasse 616 (dampfdruckosmom.)	

Fortsetzung 2 S.115

Tabelle 44: Fortsetzung 2

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Rer. Gef.	C	H	M	X
8d	Tricarbonyl-dichloro-(tri-methylphosphan)-(trimethylstiban)-wolfram	gelb	126-128 (u. Zers.)	$C_9H_{18}Cl_2O_3PSbW$ (581.7)	18.58 18.65	3.12 3.22			Cl 12.19 Cl 12.03
8f	Tricarbonyl-dichloro-bis-(trimethylstiban)-wolfram	gelb	105-110 (u. Zers.)	$C_9H_{18}Cl_2O_3Sb_2W$ (672.5)	16.07 16.31	2.70 2.63	W 24.34 W 23.51		
9	Tricarbonyl-diiodo-bis-(trimethylarsan)-molybdän	orange	147-148 (u. Zers.)	$C_9H_{18}As_2I_2MoO_3$ (673.8)	16.04 16.27	2.69 2.68	Mo 14.24 Mo 14.33		
10	Dibromo-tricarbonyl-bis-(tri-methylarsan)-molybdän	orange	128-130 (u. Zers.)	$C_9H_{18}As_2Br_2MoO_3$ (579.8)	Molmasse 551 (dampfdruckosmom.) 18.64 18.33	3.13 3.06		Cl 27.56 Cl 27.56	
11	Tricarbonyl-dichloro-bis-(trimethylarsan)-molybdän	gelb	102-104 (u. Zers.)	$C_9H_{18}As_2Cl_2MoO_3$ (490.9)	22.04 22.73	3.70 3.89	Mo 19.54 Mo 19.59	Cl 14.44 Cl 14.31	
12	Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl-chloro-bis-(trimethylarsan)-molybdän]	gelb	128-130 (u. Zers.)	$C_{16}H_{36}As_4Cl_4Mo_2O_4$ (916.0)	20.76 21.60	3.92 4.20	Mo 20.73 Mo 21.07	Cl 15.32 Cl 14.59	
14	Tricarbonyl-diiodo-bis-(trimethylarsan)-wolfram	rot	142-143 (u. Zers.)	$C_7H_{12}As_2I_2O_3W$ (985.5)	Molmasse 637 (dampfdruckosmom. unter Ar) 570 (dampfdruckosmom. unter CO)	8.53 8.63	1.23 1.18	W 18.66 W 18.73	

Fortsetzung 3 S.116

Tabelle 44: Fortsetzung 3

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	M	X
<u>15a</u>	Tricarbonyl-(dimethylarsan)- diido-(trimethylphosphan)- wolfram	gelb	103-105 (u. Zers.)	$C_8H_{16}AsI_2O_3PW$ (703.8)	13.65	2.29	W	26.12	
<u>15b</u>	Tricarbonyl-(dimethylarsan)- diido-(trimethylarsan)- wolfram	gelb	126-128 (u. Zers.)	$C_8H_{16}As_2I_2O_3W$ (747.7)	12.85	2.16	W	24.59	
					12.81	1.93	W	24.71	
					Molmasse	732	(dampfdrucksmom.)		
<u>15c</u>	Tricarbonyl-(dimethylarsan)- diido-(trimethylstibin)- wolfram	gelb	115-117 (u. Zers.)	$C_8H_{16}AsI_2O_3SBW$ (794.5)	12.09	2.03	W	23.14	
					12.10	2.00	W	23.20	
<u>15d</u>	Tricarbonyl-bis(dimethyl- arsan)-diido-wolfram	gelb	91- 94 (u. Zers.)	$C_7H_{14}As_2I_2O_3W$ (733.7)	11.46	1.92	W	25.06	
					11.96	1.98	W	25.11	
<u>16a</u>	Tricarbonyl-diido-(tetra- methyldiarsan)-(trimethyl- phosphan)-wolfram	gelb	128-130 (u. Zers.)	$C_{10}H_{21}As_2I_2O_3PW$ (807.7)	14.87	2.62	W	22.76	
					15.21	2.59	W	22.79	
					Molmasse	736	(dampfdrucksmom.)		
<u>16b</u>	Tricarbonyl-diido-(tetra- methyldiarsan)-(trimethyl- arsan)-wolfram	gelb	118-120 (u. Zers.)	$C_{10}H_{21}As_3I_2O_3W$ (851.7)	14.10	2.49	W	21.59	
					14.20	2.43	W	21.77	
					Molmasse	746	(dampfdrucksmom.)		
<u>16c</u>	Tricarbonyl-diido-(tetra- methyldiarsan)-(trimethyl- stibin)-wolfram	gelb	110-115 (u. Zers.)	$C_{10}H_{21}As_2I_2O_3SBW$ (898.5)	13.37	2.36	W	20.46	I 28.25
					14.03	2.43	W	19.88	I 28.08

Fortsetzung 4 S.117

Tabelle 44: Fortsetzung 4

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	M	X
16d	Tricarbonyl-diiodo-bis-(tetramethyldiarsan)-wolfram	gelb	109-113 (u. Zers.)	$C_{11}H_{24}As_4I_2O_3W$ (941.7)	14.03 14.10	2.57 2.45	W 19.52 W 19.43		
17a	Tricarbonyl-μ-(dimethyl-arsenido)-diiodo-(tri-carbonyl-η-cyclopenta-dienyl-molybdän)-(tri-methylphosphan)-wolfram	gelb	131-134 (u. Zers.)	$C_{16}H_{20}AsI_2MoO_6PW$ (947.8)	Molmasse 1143 (dampfdruckosmom.) 20.28 20.40	2.13 2.16	W 19.40 W 19.42	Mo 10.12 Mo 10.15	
17b	Tricarbonyl-μ-(dimethyl-arsenido)-diiodo-(tri-carbonyl-η-cyclopenta-dienyl-molybdän)-(tri-methylarsan)-wolfram	gelb	119-120 (u. Zers.)	$C_{16}H_{20}AsI_2MoO_6W$ (991.8)	Molmasse 923 (dampfdruckosmom.) 19.38 19.39	2.03 1.85	W 18.54 W 18.65	Mo 9.67 Mo 9.89	
17c	Tricarbonyl-μ-(dimethyl-arsenido)-diiodo-(tri-carbonyl-η-cyclopenta-dienyl-molybdän)-(tri-methylstibian)-wolfram	gelb	102-105 (u. Zers.)	$C_{16}H_{20}AsI_2MoO_6SbW$ (1038.6)	Molmasse 991 (dampfdruckosmom.) 18.50 19.21	1.94 2.00	W 17.70 W 17.81	Mo 9.24 Mo 9.35	
17d	Tricarbonyl-μ-(dimethyl-arsenido)-diiodo-(tri-carbonyl-η-cyclopenta-dienyl-wolfram)-(trimethylphosphan)-wolfram	gelb	129-132 (u. Zers.)	$C_{16}H_{20}AsI_2O_6PW_2$ (1035.7)	18.55 18.84	1.95 1.86	W 35.50 W 35.90	Molmasse des Fragments $C_{13}H_{20}AsI_2O_3PW_2 + 952$ (FD-MS)	

Fortsetzung 5 S.118

Tabelle 44: Fortsetzung 5

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Ber.- Gef.	C	H	M	X
17e	Tricarbonyl- μ -(dimethyl- arsenido)-diiodo-(tri- carbonyl- η -cyclopenta- dienyl-wolfram)-(trimethyl- arsan)-wolfram	gelb	129-132 (u.Zers.)	$C_{16}H_{20}As_2I_2O_6W_2$ (1079.7)	17.80 17.62	1.87 1.68	W 34.06 W 33.97		
17f	Tricarbonyl- μ -(dimethyl- arsenido)-diiodo-(tri- carbonyl- η -cyclopenta- dienyl-wolfram)-(trimethyl- stiban)-wolfram	gelb	129-132 (u.Zers.)	$C_{16}H_{20}AsI_2O_6SbW_2$ (1126.5)	17.06 17.23	1.79 1.69	W 32.64 W 32.74		
18a	Tricarbonyl-diiodo-(tri- methylphosphan)-(trimethyl- phosphit)-wolfram	gelb	115-116 (u.Zers.)	$C_9H_{18}I_2O_6P_2W$ (721.8)	14.98 14.83	2.53 2.52	W 25.47 W 26.29		
18b	Tricarbonyl-diiodo-(tri- methylarsan)-(trimethyl- phosphit)-wolfram	gelb	133-134 (u.Zers.)	$C_9H_{18}AsI_2O_6PW$ (765.8)	Molmasse 756 (dampfdruckkosmom.) 14.12 14.04	2.37 2.35	W 24.01 W 23.89		
18c	Tricarbonyl-diiodo-(tri- methylphosphit)-(trimethyl- stiban)-wolfram	gelb	76- 78 (u.Zers.)	$C_9H_{18}I_2O_6PSbW$ (812.6)	13.30 14.37	2.23 2.57	W 22.62 W 22.48		
18d	Tricarbonyl-diiodo-bis(tri- methylphosphit)- wolfram	gelb	105-108 (u.Zers.)	$C_9H_{18}I_2O_9P_2W$ (769.8)	14.04 13.87	2.36 2.33	W 23.88 W 24.63	I 32.97 I 32.48	
19a	Tricarbonyl-diiodo-(tri- methylphosphan)-(triphenyl- phosphan)-wolfram	gelb	177-180 (u.Zers.)	$C_{24}H_{24}I_2O_3P_2W$ (860.1)	33.52 33.38	2.81 2.63	W 21.38 W 22.36		
					Molmasse 749 (dampfdruckkosmom.)				

Fortsetzung 6 S.119

Tabellle 44: Fortsetzung 6

Komplex	Name	Farbe	Schmp. t°CJ	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	M	X
19b	Tricarbonyl-diiodo-(tri-methylarsan)-(triphenyl-phosphan)-wolfram	gelb	185-188 (u. Zers.)	$C_{24}H_{24}AsI_2O_3PW$ (904.0)	31.89 32.24	2.68 2.59	W 20.34 W 20.26		
19c	Tricarbonyl-diiodo-(tri-methylstiban)-(triphenyl-phosphan)-wolfram	gelb	116-120 (u. Zers.)	$C_{24}H_{24}I_2O_3PSbW$ (950.8)	30.32	2.54	W 19.34	I 26.69	
20a	Tricarbonyl-diiodo-pyridin-(trimethylphosphan)-wolfram	gelb	131-133 (u. Zers.)	$C_{11}H_{14}I_2NO_3PW$ (676.9)	29.44 19.52	2.44 2.08	W 20.13	I 26.39 N 2.07	
20b	Tricarbonyl-diiodo-pyridin-(trimethylarsan)-wolfram	gelb	110-115 (u. Zers.)	$C_{11}H_{14}AsI_2NO_3W$ (720.8)	19.56 Molmasse 725 (dampfdrucksmom.) 18.33	2.02 1.96		N 2.19 N 1.94	
20c	Tricarbonyl-diiodo-pyridin-(trimethylstiban)-wolfram	gelb	118-120 (u. Zers.)	$C_{11}H_{14}I_2NO_3SbW$ (767.7)	18.43 Molmasse 710 (dampfdrucksmom.) 17.21	1.97 1.83		N 1.92 N 1.82	
21a	2,2'-Bipyridin-tricarbonyl-diiodo-(trimethylphosphan)-wolfram	gelb	157-159 (u. Zers.)	$C_{16}H_{17}I_2N_2O_3PW$ (753.9)	16.92 25.49	1.84 2.27		N 1.46 W 24.39	N 3.72
21b	2,2'-Bipyridin-tricarbonyl-diiodo-(trimethylarsan)-wolfram	gelb	150-153 (u. Zers.)	$C_{16}H_{17}AsI_2N_2O_3W$ (797.9)	25.57	2.20	W 25.08	N 3.44	
21c	2,2'-Bipyridin-tricarbonyl-diiodo-(trimethylstiban)-wolfram	rot	121-122 (u. Zers.)	$C_{16}H_{17}I_2N_2O_3SbW$ (844.7)	24.09 23.98	2.15 1.91	W 23.04 W 23.64	N 3.51 N 3.60	
					22.75 22.58	2.03 2.03	W 21.76 W 22.60	N 3.32 N 3.09	

Umsetzung von 15b mit $\text{WCp}(\text{CO})_3\text{H}$

0,16 g (0,21 mmol) 15b wurden in 25 ml Hexan bei 20°C mit einer Lösung von 0,07 g (0,21 mmol) $\text{WCp}(\text{CO})_3\text{H}$ in 10 ml Hexan unter Zutropfen versetzt. Da nach 3 h keine Reaktion beobachtet werden konnte (IR-spektroskopisch), wurde die Lösung 1 h auf 60°C erwärmt. Dabei wurden beide Metallcarbonyle langsam zersetzt.

Umsetzung von 1a mit 16b

0,08 g (0,13 mmol) 1a und 0,11 g (0,13 mmol) 16b wurden in 5 ml Benzol bei 20°C 5 h gerührt. Danach konnten die Komplexe 1a, 16a und 16b als Bestandteile der Reaktionslösung ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Zweikernige Verbindungen wurden nicht identifiziert.

Umsetzung von 16b mit $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ (M= Cr, Mo, W)

Jeweils 0,85 g (1,00 mmol) 16b wurden in 10 ml Benzol mit 10 ml einer etwa 0,1 molaren Lösung der Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ (M=Cr, Mo, W) in THF bei 20°C versetzt. Die Reaktionslösung wurde nach 1 h i. Vak. zur Trockne eingedunstet und der verbliebene Rückstand i. Hochvak. von $\text{M}(\text{CO})_6$ befreit. Dann wurde der Rückstand in einem Gemisch von 20 ml Benzol und 20 ml Hexan weitgehend gelöst, filtriert und zur Kristallisation auf 5 ml eingedunstet. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit 1 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Dabei wurden jeweils 0,10 g (12%) 16b (M=W), 0,08 g (10%) 16b (M=Mo) und 0,03 g (4%) 16b (M=Cr) zurückgewonnen. Die Mutterlauge enthielt die Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4^{75}$ (M=Cr, Mo, W), die ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnten.

Modifizierte Darstellung von $\text{K}_2\text{[Cr}(\text{CO})_5]$ ¹⁴⁹⁾

2,04 g (9,30 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 1,69 g (9,30 mmol) Benzophenon und 0,37 g (9,30 mmol) $\text{NaK}_{2,8}$ wurden in 40 ml THF bei 20°C 1 h gerührt. Es entwichen 210 ml CO-Gas und die Reaktionslösung wurde tief blaugrün. Sie wurde i. Vak. zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit 50 ml Benzol gewaschen. Dabei wurden 1,30 g (77%) Benzophenon ausgewaschen und zurückgewonnen. Der hellgelbe Rückstand wurde i. Hochvak. getrocknet, es hinterblieben 1,72 g (68%) $\text{K}_2\text{[Cr}(\text{CO})_5]$ als pyrophores Pulver.

Modifizierte Darstellung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4$ ⁷⁵⁾

0,31 g (1,22 mmol) $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ wurden in 10 ml Hexan und 10 ml THF bei 20°C mit 0,37 g (2,67 mmol) Dimethylchlorarsan in 10 ml THF unter Zutropfen innerhalb von 1 h versetzt. Die Reaktionslösung wurde danach eine Stunde gerührt, i.Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand in 15 ml Benzol aufgenommen. Diese Lösung wurde filtriert und dann i.Vak. zur Trockne eingengt, wobei ein gelbes Öl hinterblieb. Dieses wurde 5 h i.Hochvak. gerührt, wobei 0,05 g (12%) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{Cl}$ sublimierten, das anhand seiner Spektren identifiziert wurde⁶⁷⁾. Aus der Lösung des Sublimationsrückstandes in 5 ml Hexan kristallisierten bei 0°C 0,03 g (4%) $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2]_2$ ⁵³⁾. Aus der Mutterlauge blieben nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. 0,22 g (45%) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4$ als gelbes Öl zurück.

Umsetzung von 1b mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4$

0,91 g (1,36 mmol) 1b wurden in 10 ml Benzol bei 20°C mit einer Lösung von 0,54 g (1,36 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4$ in 10 ml Benzol unter Zutropfen versetzt. Nach 5 h Reaktionszeit waren 20 ml CO-Gas entwichen. Die Reaktionslösung wurde i.Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 20 ml Hexan gewaschen, wobei 0,18 g (20%) 1b zurückerhalten wurden. Die Hexanlösung enthielt $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4$, das sich darin unter Bildung von 0,3 g (37%) kristallinem $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2]_2$ umwandelte.

Trimethylammonium-tricarbonyl-triiodo-(trimethylphosphan)-wolframat(-1) (22a)

0,70 g (1,12 mmol) 1a wurden in 30 ml Toluol bei -10°C mit einer Lösung von 0,07 g (1,10 mmol) Trimethylamin in 30 ml Toluol unter Zutropfen versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 90 Min. auf 20°C erwärmt und das Lösungsmittel danach i.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 10 ml Hexan gewaschen, in 15 ml Ethanol gelöst, filtriert und die klare Lösung zur Kristallisation i.Vak. auf 2 ml eingengt. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die verbliebenen Kristalle mit 2 ml Hexan gewaschen. Nach Trocknen der Kristalle i.Hochvak. betrug die Ausbeute 0,25 g (29%) an rotbraunem 22a vom Schmp. 188° - 190°C.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{I}_3\text{NO}_3\text{PW}$

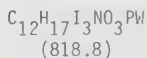
(784.8)

Ber. C 13.77 H 2.44 N 1.78 W 23.43

Gef. C 13.74 H 2.65 N 1.72 W 22.88

1-Methylpyridinium-tricarbonyl-triiodo-(trimethylphosphan)-wolframat(-1)(22b)

0,19 g (0,30 mmol) 1a und 0,07 g (0,30 mmol) Methylpyridiniumiodid wurden in einem Gemisch von 10 ml Benzol und 10 ml THF bei 20°C 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann zur Kristallisation auf 5 ml i.Vak. eingengt. Die Mutterlauge wurde von den gebildeten Kristallen abgesaugt und diese zur Reinigung mit 2 ml Benzol gewaschen und i.Hochvak. getrocknet. Dabei fielen 0,17 g (69%) 22b als gelbe Kristalle vom Schmp. 152-155°C an.



Ber. C 17.60 H 2.09 N 1.71
Gef. C 17.43 H 1.99 N 1.82

Umsetzung von 1b mit Trimethylamin

0,36 g (0,54 mmol) 1b wurden in 10 ml Toluol bei 0°C mit einer Lösung von 0,03 g (0,55 mmol) Trimethylamin in 10 ml Toluol unter Zutropfen versetzt und 90 Min. bei 20°C gerührt. Die Lösung wurde dann i.Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand in 15 ml Benzol aufgenommen und zur Kristallisation auf 5 ml eingengt. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die zurückgebliebenen Kristalle mit 0,5 ml Hexan gewaschen. Nach ihrer Reinigung i.Hochvak. wurden 0,03 g (9%) 1b zurückerhalten. Die Mutterlauge wurde zur weiteren Kristallisation auf etwa 1 ml eingengt und ein Tropfen Hexan zugesetzt, wobei bald 0,09 g (44%) 6c als 2. Kristallfraktion anfielen.

Umsetzung von 1c mit Trimethylamin

0,12 g (0,17 mmol) 1c wurden in 15 ml eines Gemisches von 6 ml Benzol und 3 ml Hexan bei 0°C unter Zutropfen mit einer Lösung von 0,01 g (0,11 mmol) Trimethylamin in 5 ml Toluol versetzt. Nach 1 h wurde die Lösung zur Kristallisation auf 5 ml eingengt, die Kristalle abfiltriert und mit 2 ml Hexan gewaschen. Die Ausbeute betrug 0,02 g (12%) 6f. Das Filtrat wurde i.Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand i.Hochvak. gereinigt. Dieser bestand aus 0,02 g (24%) 1c, das wenig mit 6f verunreinigt war.

Umsetzung von $[\text{WI}_2(\text{CO})_4]_2$ mit Bipyridin

0,07 g (0,06 mmol) $[\text{WI}_2(\text{CO})_4]_2$ und 0,04 g (0,25 mmol) Bipyridin wurden in 10 ml Toluol 5 h gerührt. Danach wurde die Lösung dekantiert und der verbliebene Niederschlag mit 2 ml Benzol gewaschen. Durch Trocknen i. Hochvak. wurden 0,05 g (54%) $\text{WI}_2(\text{CO})_3$ bipy rein erhalten ⁶⁾.

Versuche zur Darstellung von $MHal_2(CO)_2(AsMe_3)_2$ ($M=Mo, W; Hal=Cl, Br, I$)

a) Etwa 0,1 g der Komplexe 6c, 7c, 8c, 9 oder 10 wurden in 20 ml Benzol bis auf 60°C erwärmt. Nach jeweils 1 h wurde die Reaktionstemperatur um 10°C erhöht und dabei das Reaktionsgeschehen IR-spektroskopisch verfolgt. Unter Bildung von blauem Niederschlag trat allmählich die Zersetzung der Ausgangskomplexe ein. Es wurde ebenfalls CO-Gas-Entwicklung beobachtet. 6c, 7c, 8c und 9 ließen sich unter CO-Abspaltung nicht vollständig in Dicarbonylkomplexe umwandeln. 10 reagierte erst nach 4 Tagen bei 64°C vollständig zu $MoBr_2(CO)_2(AsMe_3)_2$. Durch Kristallisation konnten Di- und Tricarbonylkomplexe nicht getrennt werden. Durch Chromatographie an Kieselgelsäulen mit Benzol konnten die Tricarbonylkomplexe abgetrennt werden, da die Dicarbonylkomplexe nicht eluiert werden konnten und sich auf der Säule zersetzten.

b) In Tabelle 45 sind die Mengen der Komplexe $MHal_2(CO)_3(AsMe_3)_2$ angegeben die in jeweils 10 ml Benzol bis zur vollständigen Umwandlung in Dicarbonylkomplexe mit UV-Licht bestrahlt wurden. 7c und 8c zeigten die geringste Tendenz, CO abzugeben und wurden darum am längsten bestrahlt. Bei diesen Bestrahlungsreaktionen traten ebenfalls blaue Niederschläge als Zersetzungsprodukte der Carbonylkomplexe auf. Die Umwandlung von 11 in den Zweikernkomplex 12 wurde durch UV-Bestrahlung gezielter begünstigt als durch Temperaturerhöhung.

Die IR-Daten der Dicarbonylkomplexe sind in Tabelle 45 ebenfalls angegeben. Sie wurden mit Cyclohexanlösungen erhalten.

Tabelle 45: Angaben zur UV-Bestrahlung von Lösungen der Komplexe $MHal_2(CO)_3L_2$ und IR-Daten der erhaltenen Komplexe $MHal_2(CO)_2L_2$

$MHal_2(CO)_3(AsMe_3)_2$ [g] [mmol]	Bestrahlungs- dauer[h]	$MHal_2(CO)_2(AsMe_3)_2$ [g] [%]	$\nu(CO)$ [cm ⁻¹]
<u>6c</u> 0,09 0,12	2	M= W; Hal= I 0,08 83	1939 1837
<u>7c</u> 0,07 0,10	7	M= W; Hal=Br -- --	1943 1839
<u>8c</u> 0,07 0,12	6	M= W; Hal=Cl -- --	1942 1837
<u>9</u> 0,08 0,12	1	M=Mo; Hal= I 0,05 63	1946 1841
<u>10</u> 0,09 0,16	1	M=Mo; Hal=Br 0,06 71	1941 1837
<u>11</u> 0,30 0,61	1	<u>12</u> 0,28 93	1937 1841

c) Die Komplexe 6a-6f wurden i.Hochvak. in 10⁰-Schritten stufenweise auf 140°C erhitzt. In den Zersetzungsrückständen konnten IR-spektroskopisch Dicarbonylkomplexe identifiziert werden (vgl.Tab.45:IR-Daten für 6c, s.S.138).

Halogenaustausch der Komplexe des Typs IV und IVa

In Tabelle 46 sind die Angaben zur Durchführung der ^1H -NMR-Untersuchungen des Halogenaustausches angeführt. Es wurden dabei maximal 80 mg Substanzgemisch, bestehend aus je zwei Komplexen des Typs IV oder IVa, exakt eingewogen, in NMR-Röhrchen gefüllt, mit 1-2 ml Benzol gelöst (für 1a und 2a Chloroform) und nach 2 Min., 1 h, 24 h und später gemessen. In der Regel hatten die Signalintensitäten nach 1 h ein konstantes Verhältnis erreicht. Die Tabelle 46 gibt die eingesetzten Komplexe und ihr Molverhältnis (%), die chemischen Verschiebungen der beobachteten ^1H -NMR-Signale (δ in ppm) und die daraus abgeleiteten Molverhältnisse der Produkte wieder. Nach der jeweils letzten angegebenen Meßzeit wurde ein konstantes Molverhältnis festgestellt. Die errechneten Gleichgewichtskonstanten K sind, trotz ihrer Ungenauigkeiten (vgl.S.58), ebenfalls wiedergegeben.

2.3. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe $\text{MHal}_2(\text{CO})_2\text{L}_3$ (IVb)

Dicarbonyl-diiodo-tris(trimethylphosphan)-molybdän (23a)

1,85 g (2,00 mmol) $[\text{MoI}_2(\text{CO})_4]_2$ und 0,70 g (9,17 mmol) Trimethylphosphan wurden in 20 ml Benzol bei 20°C 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde i.Vak. zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit 10 ml Hexan gewaschen und aus 5 ml Benzol kristallisiert. Nach Trocknen der Kristalle i.Hochvak. betrug die Ausbeute 1,57 g (62%) 23a, das in gelben Kristallen vom Schmp. $207-209^\circ\text{C}$ anfiel.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{I}_2\text{MoO}_2\text{P}_3$	Ber. C 20.84 H 4.29 Mo 15.13
(634.0)	Gef. C 20.80 H 4.34 Mo 15.52

Dibromo-dicarbonyl-tris(trimethylphosphan)-molybdän (23b)

0,37 g (0,50 mmol) $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_4]_2$ und 0,30 g (4,00 mmol) Trimethylphosphan wurden in 10 ml Chloroform 2h gerührt. Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung wie für 23a wurden 0,09 g (17%) 23b, als gelbe Kristalle vom Schmp. $193-196^\circ\text{C}$ erhalten.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{MoO}_2\text{P}_3$	Ber. C 24.47 H 5.04 Br 29.60 Mo 17.77
(540.0)	Gef. C 25.04 H 5.23 Br 30.16 Mo 18.45

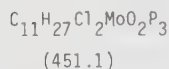
Tabelle 46: Angaben zum Halogenaustausch der Komplexe des Typs IV und IVa

Ausgangskomplexe		Produkte	δ -Werte	Molverhältnisse [%] b)				K
Molverhältnis a)				nach				
	[%]		[ppm]	2 Min.	1 h	24 h		
1a	50	1a	2,04 D	50	28			
2a	50	5a	1,97 D	--	44			
		2a	1,90 D	50	28		2,5	
1b	50	1b	1,13	50	24	44		
2b	50	5b	1,06	--	29	22		
		2b	0,99	50	5	4		
		6c	1,42	--	10	7		
		WIBr(CO) ₃ (AsMe ₃) ₂	1,34	--	14	15		
		7c	1,26	--	19	7		
6c	55	6c	1,42	38	30			
8c	45	WICl(CO) ₃ (AsMe ₃) ₂	1,28	31	50			
		8c	1,17	31	20		4,2	
6c	50	6c	1,42	33	29			
7c	50	WIBr(CO) ₃ (AsMe ₃) ₂	1,34	34	45			
		7c	1,26	33	26		2,7	
7c	50	7c	1,26	33	18			
8c	50	WBrCl(CO) ₃ (AsMe ₃) ₂	1,20	34	64			
		8c	1,17	33	18		12,6	
6c	16	6c	1,42	11				
8c	84	WICl(CO) ₃ (AsMe ₃) ₂	1,28	22				
		8c	1,17	67			0,66	
6c	76	6c	1,42	63				
8c	24	WICl(CO) ₃ (AsMe ₃) ₂	1,28	24				
		8c	1,17	13			0,7	

a) Die Summe der mmol-Mengen der Ausgangskomplexe entspricht 100% b) Die Summe der mmol-Mengen der Produkte entspricht 100%; die mmol-Mengen wurden aus den Signalfächen-Integrationen hergeleitet

Dicarbonyl-dichloro-tris(trimethylphosphan)-molybdän (23c)

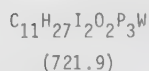
0,37 g (0,50 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_4]_2$ und 0,23 g (3,00 mmol) Trimethylphosphan wurden in 10 ml Chloroform bei 20°C 2 h gerührt. Nach Aufarbeiten der Reaktionslösung wie für 23a erhielt man 0,05 g (11%) 23c als gelbe, kristalline Verbindung vom Schmp. 156-158°C.



Ber.	C 29.29	H 6.03	Cl 15.72	Mo 21.27
Gef.	C 28.60	H 5.89	Cl 15.28	Mo 20.98

Dicarbonyl-diiodo-tris(trimethylphosphan)-wolfram (24a)

0,26 g (0,42 mmol) 1a und 0,08 g (1,00 mmol) Trimethylphosphan wurden in 10 ml Cyclohexan 1 h gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung i.Vak. zur Trockne eingengt. Der verbliebene Rückstand wurde zuerst mit 5 ml Cyclohexan extrahiert und der Extrakt ebenfalls zur Trockne eingengt. Dabei fielen 0,04 (21%) $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$ ⁸⁵⁾ an. Danach wurde der Rückstand mit 5 ml Benzol extrahiert, der Extrakt zur Kristallisation auf 1 ml eingengt und auf 0°C gekühlt. Zur weiteren Kristallisation wurden danach 0,5 ml Hexan zugesetzt. Nachdem die Mutterlauge abgesaugt worden war, wurden die Kristalle mit 2 ml Hexan gewaschen und i.Hochvak. getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,11 g (36%) gelbes 24a vom Schmp. 223-227°C.

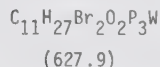


Ber.	C 18.30	H 3.77	W 25.47
Gef.	C 18.33	H 3.72	W 24.96

Der Extraktionsrückstand bestand weitgehend aus 0,05 g (36%) PMe_3I_2 ⁸⁴⁾

Dibromo-dicarbonyl-tris(trimethylphosphan)- wolfram (24b)

0,21 g (0,53 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ wurden in 10 ml Hexan bei -20°C mit 5,5 ml einer etwa 0,1 molaren Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Darauf wurden der Lösung 0,39 g (5,25 mmol) Trimethylphosphan zugesetzt, 2 h bei 20°C gerührt und die Reaktionslösung dann i.Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit 2 ml Hexan gewaschen und aus 2 ml Benzol umkristallisiert. Nach Absaugen des Lösungsmittels wurden die verbliebenen Kristalle i.Hochvak. getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,25 g (75%) an gelbem 24b, das einen Schmp. von 211-217°C besaß.



Ber.	C 21.04	H 4.33	Br 25.45
Gef.	C 21.19	H 4.32	Br 25.41

Molmasse 638 (dampfdruckosmom.)

Dicarbonyl-dichloro-tris(trimethylphosphan)-wolfram (24c)

0,14 g (0,17 mmol) 4a und 0,42 g (5,50 mmol) Trimethylphosphan wurden in 10 ml Benzol bei 20°C unter CO-Atmosphäre 30 Min. gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann i.Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit 2 ml Hexan gewaschen, aus 3 ml Benzol umkristallisiert und i.Hochvak. getrocknet. Dabei fielen 0,07 g (38%) 24c als gelbe Kristalle vom Schmp. 170°-172°C an.

$C_{11}H_{27}Cl_2O_2P_3W$
(539,0)

Ber. C 24.51 H 5.05 Cl 13.15
Gef. C 24.98 H 5.23 Cl 13.08

Versuch zur weiteren CO-Substitution durch PMe_3 an 24b

0,25 g (0,40 mmol) 24b und 0,09 g (1,20 mmol) Trimethylphosphan wurden in 20 ml Toluol im Verlauf von 3 h auf 120-130°C unter Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Die Reaktionslösung wurde danach i.Vak. zur Trockne eingeeengt, und der ölige Rückstand in einem Gemisch von 5 ml Aceton und 5 ml Methanol unter CO-Atmosphäre aufgenommen. In der Lösung konnte IR-spektroskopisch ein Gemisch von 24b und 7a identifiziert werden.

Abspaltung eines PMe_3 -Liganden von 24b mit Brom

Das Gemisch der Komplexe 24b und 7a des vorstehenden Versuches wurde mit einer etwa 0,1 molaren Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt, bis 24b vollständig zu 7a abreagiert hatte. Es wurde dabei unter CO-Atmosphäre gearbeitet. Die Lösung wurde dann zur Trockne eingeeengt, der verbliebene Rückstand mit 2 ml Benzol gewaschen und i.Vak. getrocknet. Die Ausbeute betrug dabei 0,11 g (56%) 7a.

Versuch der Darstellung von $WBr_2(CO)_2(AsMe_3)_3$

0,33 g (0,83 mmol) $W(CO)_5PMe_3$ wurden in 10 ml Hexan bei -20°C unter Zutropfen einer etwa 0,1 molaren Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt, bis der Ausgangskomplex verbraucht worden war (IR-spektroskopisch). Der Reaktionslösung wurden 0,29 g (2,4 mmol) Trimethylarsan in 10 ml Ether zugesetzt und die Lösung unter Rühren auf 20°C erwärmt. Danach konnte IR-spektroskopisch nur der Komplex 7b identifiziert werden. Auch bei 40°C zeigte sich keine weitere Reaktion.

Umsetzung von 7b mit PMe_3 zu 24b

Zu der letzten Reaktionslösung des vorstehenden Versuches wurden weiter 0,36 g (4,59 mmol) Trimethylphosphan zugesetzt und erneut 10 Min. bei 20°C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand aus 5 ml Benzol und 2 ml Hexan umkristallisiert. Nach Trocknen der Kristalle bei 20°C i.Hochvak. betrug die Ausbeute 0,43 g (83%) an 24b.

Isonitrilkomplexe

Versuche zur Darstellung von $\text{W}(\text{CO})_3(\text{CnTBu})_2$ (25)

a) 0,05 g (0,13 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CnTBu}$ und 0,03 g (0,13 mmol) Iod wurden in 20 ml Benzol bei 30°C gerührt, wobei ein dunkler Niederschlag anfiel. Dieser wurde entfernt, indem die Reaktionslösung durch eine dünne Schicht Aktivkohle filtriert wurde. Die klare, gelbe Lösung wurde auf 1 ml eingeeengt, wobei Kristalle gebildet wurden, die nach Trocknen i.Vak. 0,03 g (30%) 25 ergaben. Diese wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

b) 0,03 g (0,08 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CnTBu}$ wurden mit 0,02 g (0,08 mmol) Iod zu 1d umgesetzt (s.S.97). Die Reaktionslösung wurde nicht aufgearbeitet, sondern zur weiteren Reaktion 1 ml einer etwa 0,08 molaren tert.-Butylisonitril-Lösung in Benzol zugesetzt. Nach 30 Min. wurde die Reaktionslösung zweimal langsam durch dieselbe dünne Aktivkohleschicht filtriert, das Filtrat i.Vak. zur Trockne eingeeengt, der verbliebene Rückstand mit 2 ml Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Er bestand aus 0,03 g (50%) 25, das, ohne zu schmelzen, sich ab 70°C zersetzte.

In beiden Versuchen wurde 25 nicht analysenrein erhalten. Die anfangs kristalline Substanz zersetzte sich innerhalb von 24 h bei 20°C , wobei teilweise öliges Produkt entstand.

Dicarbonyl- diiodo-bis(tert.-butylisonitril)-(trimethylphosphan)-wolfram(29)

0,30 g (0,48 mmol) 1a und 0,19 g (2,30 mmol) tert.-Butylisonitril wurden in 20 ml Hexan bei 20°C 3 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand mit 5 ml Hexan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus 5 ml Benzol umkristallisiert. Die i.Hochvak. getrockneten Kristalle ergaben 0,27 g (76%) 29 als gelbe Kristalle vom Schmp. $138-144^\circ\text{C}$.



(736,0)

Ber. C 24.48 H 3.70 N 3.81

Gef. C 24.50 H 3.74 N 3.86

Versuche zur Darstellung von 28

- a) 0,05 g (0,02 mmol) $[\text{WI}_2(\text{CO})_4]_2$ und 3,3 ml einer etwa 0,08 molaren Lösung von tert.-Butylisonitril in Benzol wurden in 20 ml Benzol bei 60°C 48 h unter wiederholtem kurzzeitigen Überleiten eines Stickstoffstromes gerührt. Danach waren alle Metallcarbonyle zu Isonitrilkomplexen umgesetzt worden. Die Reaktionslösung wurde filtriert, i.Vak. auf 3 ml eingeeengt und nach Zugabe von 1 ml Hexan zur Kristallisation auf 0°C abgekühlt. Dabei kristallisierten 0,03 g (80%) hellgelbes 31⁸⁶⁾ vom Schmp. 184-185°C.
- b) 0,05 g (0,13 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CnTBu}$ wurden in 20 ml Toluol mit Iod zu 1d umgesetzt (s.S.97). Der Reaktionslösung wurden darauf 7 ml einer etwa 0,08 molaren Lösung von tert.-Butylisonitril in Benzol zugesetzt und 12h auf 60°C erhitzt. Die Aufarbeitung der Lösung erfolgte wie unter a) beschrieben und ergab 0,09 g (77%) 31. Zur Identifizierung von 31 dienten die C-, H- und N-Analysen: Ber. C 38.48 H 5.81 N 8.97 Gef. C 38.62 H 5.82 N 9.31.

Carbonyl-diiodo-tris(tert.-butylisonitril)-wolfram(30)

0,06 g (0,16 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CnTBu}$ wurden in 20 ml Benzol zu 1d umgesetzt (s.S.97). Die so hergestellte Lösung wurde unter CO-Atmosphäre mit 6 ml einer 0,08 molaren Lösung von tert.-Butylisonitril in Benzol versetzt. Sie wurde dann im verschlossenen Kolben auf 40°C erwärmt und nach 4 h wurde kurz ein Stickstoffstrom übergeleitet. Danach wurde der Kolben wieder verschlossen und eine weitere Stunde auf 40°C erwärmt. Die Reaktionslösung wurde dann durch eine dünne Aktivkohleschicht filtriert, i.Vak. auf 2 ml eingeeengt und nach der Zugabe von 1 ml Hexan zur Kristallisation auf 0°C gekühlt. 30 fiel dabei mit der Ausbeute 0,03 g (26%) als gelbbraune Kristallfraktion vom Schmp. 136-140°C an.

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{I}_2\text{N}_3\text{OW}$

(715.1)

Ber. C 26.88 H 3.81 N 5.88 I 35.49

Gef. C 28.26 H 3.88 N 5.61 I 36.14

30 ist der Verbindung $\text{MoCl}_2(\text{CO})(\text{CNPh})_3$ verwandt ⁹⁾.

Wenn die vorstehende Reaktion nicht bei 40°C, sondern bei 20°C durchgeführt wurde, entstand nicht 30, sondern 26³¹⁾.

Acetylenkomplexe

Von den durchgeführten Reaktionen der Komplexe IV mit Acetylen und Phenylacetylen werden hier nur die beschrieben, welche die größten Ausbeuten an Komplexen 32, 33 und 34 ergaben. In allen Fällen wurde wie folgt chromatographiert: Nach beendeter CO-Gas-Entwicklung wurde die dunkelbraune Reaktionslösung i.Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand in 2-6 ml Benzol gelöst und auf die Chromatographiesäule aufgetragen (s.S.92) und mit Benzol eluiert. Als Vorlauf wurden dabei die Komplexe 6a oder 6c und Oligomere des betreffenden Acetylens aufgefangen. Ansätze, die oberhalb von 0°C durchgeführt wurden, ergaben größere Vorfraktionen als solche, die unterhalb von 0°C ausgeführt wurden. Als 2. Fraktion wurden die gelbgrünen cis-Komplexe 32 oder 34 eluiert. Die nächste Fraktion, die langsamer ausgewaschen wurde, bestand aus den intensiv grünen trans-Komplexen 33. Ansätze mit Acetylen ergaben keine solche Fraktion. Am Säulenkopf verblieben nicht eluierbare organische Verbindungen. Sie konnten als gelbe Fraktion mit Methanol oder Aceton ausgewaschen werden. Bei Ansätzen mit Reaktionstemperaturen oberhalb von 0°C blieben am Säulenkopf auch unlösliche blaue Wolfram-Halogen-Verbindungen zurück. Die Produkt-Fractionen wurden auf 2-5 ml i.Vak. eingengt und unter Zusatz von 1-2 ml Hexan zur Kristallisation auf 0°C gekühlt. Die erhaltenen Kristalle wurden dann bei 20°C 2 h i.Vak. getrocknet.

cis-Dicarbonyl-diiodo-phenylacetylen-(trimethylphosphan)-wolfram(32a)

0,19 g (0,30 mmol) 1a wurden in 4 ml Toluol bei -10°C mit 0,27 g (2,65 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach 48 h wurde die Reaktionslösung i.Vak. zur Trockne eingengt, in 4 ml Benzol aufgenommen und wie vorstehend beschrieben chromatographiert. Das Rohprodukt 32a wurde aus 2 ml Benzol und 1 ml Hexan umkristallisiert und die Kristalle i.Hochvak. getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,11 g (55%) 32a, das als gelbgrüne Kristallfraktion vom Schmp. 100-102°C vorlag.

$C_{13}H_{15}I_2O_2^{PW}$
(671.9)

Ber. C	23.24	H 2.25	W 27.36	I 37.77
Gef. C	24.34	H 2.16	W 27.10	I 37.17

Konzentrierte Lösungen von rohem 32a ließen vier weitere Komplexe, die in kleiner Menge enthalten waren, an ihren chemischen Verschiebungen 1H -NMR-spektroskopisch erkennen. Die δ -Werte (in ppm) und die J-Werte (in Hz) betrugen: 0,71 D 9,5 ; 1,08 D 8,8 ; 1,89 D 9,4 ; und 2,26 D 9,2.

cis-Dicarbonyl-diiodo-phenylacetylen-(trimethylarsan)-wolfram (32b)

0,08 g (0,12 mmol) 1b wurden in 4 ml Toluol bei -10°C mit 0,27 g (2,65 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach 48 h wurde die Reaktionslösung i.Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in 4 ml Benzol aufgenommen und wie vorstehend beschrieben chromatographiert. Der Vorlauf enthielt etwa 10 mg organische Oligomere des Phenylacetylens (dampfdruckosmom.). Die Hauptfraktion ergab 0,04 g (47%) 32b als gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 105°C - 110°C .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{AsI}_2\text{O}_2\text{W}$
(715.8)

Ber. C 21.81 H 2.11 W 25.68 I 35.46
Gef. C 22.33 H 1.97 W 25.03 I 34.07
Molmasse 850 (dampfdruckosmom.)

Versuch der Darstellung von cis-WI₂(CO)₂(C₂HPh)(CnTBu) (32c)

0,06 g (0,15 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CnTBu}$ und 0,04 g (0,15 mmol) Iod wurden in 8 ml Toluol bei 20°C in 2 h zu 1d umgesetzt (s.S.97). Danach wurde die Reaktionslösung auf -10°C gekühlt und 0,27 g (2,65 mmol) Phenylacetylen zugesetzt. Nach 48 h wurde die Reaktionslösung i.Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in 4 ml Benzol aufgenommen und diese Lösung wie vorstehend beschrieben chromatographiert. Dabei fielen 0,07 g (70%) nicht analysenreines 32c als dunkelgrünes Pulver an, das ab 100°C verkohlte, ohne einen Schmp. zu zeigen.

trans-Dicarbonyl-diiodo-phenylacetylen-(trimethylphosphan)-wolfram (33a)

0,68 g (1,08 mmol) 1a wurden in 20 ml Benzol bei 20°C mit 0,11 g (1,08 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach 5 h wurde die Reaktionslösung durch eine dünne Schicht Aluminiumoxid (s.S.92) filtriert und i.Vak. zur Trockne eingeeengt. Das erhaltene Öl wurde nach Zugabe von 0,5 ml Benzol 2 Tage bei 20°C zur Kristallisation belassen. Die gebildeten tiefgrünen Nadeln wurden mit ein paar Tropfen Benzol gewaschen, in 4 ml Benzol gelöst und wie vorstehend chromatographiert. Nach einer geringen Menge an 32a ergab die Hauptfraktion 0,14 g (19%) 33a als grüne Kristalle vom Schmp. $125-129^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{O}_2\text{PW}$
(671.9)

Ber. C 23.24 H 2.25 W 27.36 I 37.77
Gef. C 23.56 H 2.09 W 27.63 I 36.18
Molmasse 672 (FD-MS)

trans-WI₂(CO)₂(C₂HPh)AsMe₃ (33b)

33b wurde in sehr kleiner Menge bei Reaktionen zur Darstellung von 32b erhalten (s.S.131), die bei Temperaturen oberhalb von 0°C durchgeführt wurden. Die Verbindung wurde chromatographisch isoliert, und als grasgrünes Pulver vom Schmp. 140-143°C erhalten.

C₁₃H₁₅AsI₂O₂W
(715.8)

Ber. I 35.46

Gef. I 34.51

Versuch zur Darstellung von trans-WI₂(CO)₂(C₂HPh)(CnTRu) (33c)

0,11 g (0,29 mmol) W(CO)₅CnTRu und 0,07 g (0,29 mmol) Iod wurden in 20 ml Toluol bei 20°C in 2 h zu 1d umgesetzt (s.S.97). Die Reaktionslösung wurde dann mit 0,27 g (2,65 mmol) Phenylacetylen versetzt und bei 20°C 24 h gerührt. Sie wurde danach i.Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand in 4 ml Benzol aufgenommen und wie vorstehend chromatographiert. Der Vorlauf wurde verworfen. Die separat isolierten cis- und trans-Komplexe waren beide ölig und wurden deshalb nochmals chromatographisch aufgetrennt. Die Kristallisationen ergaben 0,02 g (10%) 32c und 0,01(5) g (8%) 33c, das als grünes Pulver vom Schmp. 105-110°C anfiel.

C₁₅H₁₅I₂NO₂W (33c)
(679.0)

Ber. I 37.38

Gef. I 36.40

cis-Dicarbonyl-diiodo-acetylen-(trimethylphosphan)-wolfram (34a)

In eine Lösung von 0,80 g (1,28 mmol) 1a in 40 ml Toluol wurde bei 20°C 2 h Acetylen eingeleitet. Die Reaktionslösung wurde dann i.Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand in 4 ml Benzol aufgenommen und chromatographiert. Die Ausbeute betrug 0,34 g (45%) 34a, das als grüne Kristalle anfiel, die ab 60°C verkohlten.

C₇H₁₁I₂O₂PW
(595.8)

Ber. C 14.11 H 1.86 W 30.86 I 42.60

Gef. C 14.67 H 2.02 W 30.92 I 42.33

cis-Dicarbonyl-diiodo-acetylen-(trimethylarsan)-wolfram (34b)

0,11 g (0,16 mmol) 1b wurden wie für 34a beschrieben mit Acetylen umgesetzt. Die Ausbeute betrug 0,02 g (15%) 34b als gelbgrünes Pulver, das ab 40°C verkohlte.

C₇H₁₁AsI₂O₂W
(639.7)

Ber. C 13.14 H 1.73 W 28.74 I 39.67

Gef. C 13.38 H 1.76 W 29.02 I 39.09

Versuche zur Darstellung von Olefinkomplexen

0,20 g (0,32 mmol) 1a und 0,03 g (0,32 mmol) Cyclooctatetraen wurden in 10 ml Benzol bei 20°C 2 h gerührt. Da IR-spektroskopisch keine Reaktion zu beobachten war, wurde die gelbe Lösung in 5⁰-Schritten innerhalb von 6 h auf 60°C erwärmt. Dabei konnte die Zersetzung von 1a unter Bildung von 6a und blauem Wolfram-Halogenid-Niederschlag (vgl. S.106) beobachtet werden. Für weitere Versuche wurden die gleichen Mengen an 1a und 0,04 g (0,32 mmol) Cyclododekatrien bzw. 0,03 g (0,32 mmol) Norbornadien eingesetzt. Versuche in der oben beschriebenen Weise mit 0,15 g (0,22 mmol) 1b führten bei Erwärmen auf 60°C ebenfalls zur Zersetzung von 1b. Bei diesen Ansätzen wurden 0,02 g (0,22 mmol) Cyclooctatetraen, 0,03 g (0,22 mmol) Cyclododekatrien und 0,02 g (0,22 mmol) Norbornadien verwendet.

Versuche zur Darstellung von Nitrilkomplexen

0,10 g (0,16 mmol) 1a lösten sich in Acetonitril unersetzt. IR-spektroskopisch wurde das Vorliegen geringer Mengen weiterer Verbindungen festgestellt. Nach Entfernen des Nitrils i.Vak. lag ausschließlich 1a vor. Das Erwärmen einer Lösung von 1a in Acetonitril führte zur Zersetzung des Komplexes unter Bildung von 6a. Entsprechende Versuche mit Benzonitril führten zu dem gleichen Ergebnis. Wenn teilweise zersetztes 1a oder 1b in den Nitrilen gelöst wurde, so trat heftige CO-Gas-Entwicklung ein. IR-spektroskopisch wurde ein Komplex des Typs IVa an Absorptionen bei 2028, 1962 und 1899 cm⁻¹ für die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen festgestellt. Dieser konnte aufgrund seiner Zersetzung bei Entfernen des Nitrils i.Vak. nicht isoliert werden.

2.4. Versuche zur Reaktivität der Halogenliganden

Umsetzung von 1a mit $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$

0,16 g (0,30 mmol) $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ und 0,19 g (0,30 mmol) 1a in 20 ml Benzol bei 20°C 6 h gerührt. Dann wurde die Lösung durch Filtration vom Niederschlag abgetrennt, i.Vak. auf 5 ml eingeeengt, 2 ml Hexan zugesetzt und zur Kristallisation auf 0°C gekühlt. Die Mutterlauge wurde dekantiert, und es verblieben 0,02 g (23%) $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Zur weiteren Aufarbeitung wurde die Mutterlauge i.Vak. zur Trockne eingeeengt. Aus dem Rückstand sublimierten bei 30°C i.Hochvak. 0,04 g (13%) $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$. Der anfangs abfiltrierte

Niederschlag war in THF löslich. Im IR-Spektrum der Lösung war eine breite $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbande bei 1900 cm^{-1} zu erkennen. Diese Substanz wurde nicht näher charakterisiert.

Umsetzung von 1a mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

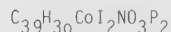
0,42 g (0,67 mmol) 1a wurden in 10 ml Hexan bei 20°C mit einer Lösung von 0,23 g (0,67 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 10 ml THF unter Zutropfen versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 h gerührt, dann i.Vak. auf 2 ml eingengt, 2 ml Hexan zugesetzt und zur Kristallisation auf 0°C gekühlt. Nach Dekantieren der Mutterlauge fielen 0,04 g (21%) $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ an. Die Mutterlauge wurde weiter i.Vak. zur Trockne eingengt, aus dem verbliebenen Rückstand sublimierten bei 30°C i. Hochvak. 0,39 g (93%) $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$.

Umsetzung von 1a mit $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$

0,20 g (0,32 mmol) 1a und 0,17 g (0,32 mmol) $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ wurden in 10 ml Benzol und 2 ml THF bei 20°C 5 h gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und in ihm qualitativ Quecksilber, Kobalt und Iod nachgewiesen. Das Filtrat wurde i.Vak. zur Trockne eingengt. Aus dem Rückstand sublimierten i. Hochvak. bei 30°C 0,11 g (86%) $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$.

Bis(triphenylphosphan)iminium-tricarbonyl-diiodo-cobaltat(-1) (35)

0,22 g (0,35 mmol) 1a und 0,25 g (0,35 mmol) $\text{PPNCo}(\text{CO})_4$ wurden in 20 ml Benzol bei 20°C 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde vom Niederschlag filtriert und i.Vak. zur Trockne eingengt. Der verbliebene Rückstand bestand aus 0,14 g (100%) $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit 5 ml Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,33 g (100%) $\text{PPNCoI}_2(\text{CO})_3$ (35), das als blaßgrünes Pulver vom Schmp. $191\text{--}194^\circ\text{C}$ (u. Zers.) anfiel. IR: $\nu(\text{CO})$ 1880 cm^{-1} (KBr-Preßling).



(935,4)

Ber. C 50,08 H 3,23 N 1,50 Co 6,30

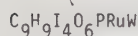
Gef. C 50,22 H 3,51 N 1,27 Co 5,99

Umsetzung von 1a mit Na-K-Legierung

0,64 g (1,02 mmol) 1a wurden in 30 ml Toluol bei -18°C mit 0,03 g (1,00 mmol) $\text{NaK}_{2,8}$ versetzt und unter kräftigem Rühren in 1 h langsam auf $+20^\circ\text{C}$ erwärmt. Dabei trat Zersetzung von 1a ein. Die Mutterlauge enthielt $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ und $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$ ⁸⁵⁾ (IR-spektroskopisch).

Umsetzung von 1a mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

0,62 g (1,00 mmol) 1a und 0,15 g (0,33 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden in 20 ml Toluol in 9 h in 5⁰-Schritten auf 70⁰C erwärmt und 48 h gerührt. Dieses Verfahren ergab sich daraus, daß erst bei 60-70⁰C die Reaktion der Ausgangsverbindungen festzustellen war (IR-spektroskopisch). Die Reaktionslösung wurde i.Vak. auf 10 ml eingeengt, 10 ml Hexan zugesetzt und der gelbe Niederschlag abfiltriert. Dieser bestand anscheinend aus der einheitlichen Verbindung $\text{RuI}(\text{CO})_3(\mu\text{-I})_2\text{WI}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$, die mit der Ausbeute 0,30 g (29%) als gelbes Pulver vom Schmp. 180-182⁰C erhalten wurde.



(1036.7)

Ber. C 10.43 H 0.88 W 17.73

Gef. C 10.07 H 0.96 W 19.30

Molmasse 845 (dampfdruckosmom.)

Spektroskopische Daten der Verbindung sind : ¹H-NMR: (CHCl_3) δ = 1,97 ppm, D J=10 Hz; (C_6H_6) δ = 0,99 ppm, D J=10 Hz; IR: (CHCl_3) $\nu(\text{CO})$ = 2065 st 2040 st 2000 st 1965 sst 1925 st ; (KBr) $\nu(\text{CO})$ = 2070 st 2043 sst 2018 st 1978 st 1938 m , $\nu(\text{CO})$ in cm^{-1} .

In zwei weiteren Versuchen mit kleineren Mengen der Ausgangsverbindungen und sofortigem Erwärmen auf 70⁰C konnte diese Verbindung nicht erhalten werden. Bei allen Versuchen entstanden weitere Verbindungen, die nicht identifiziert werden konnten.

Umsetzung von 1a mit $\text{PPN}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

0,18 g (0,29 mmol) 1a und 0,22 (0,30 mmol) $\text{PPN}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ wurden in 20 ml Benzol bei 20⁰C 6 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann filtriert und der abgetrennte Niederschlag mit 20 ml Benzol gewaschen. Im Filtrat waren mehrere Verbindungen IR-spektroskopisch zu erkennen, von denen $\text{MnI}_2(\text{CO})_4^-$ nachgewiesen wurde ^{103,104}. Der abgetrennte gelbe Niederschlag schien nicht einheitlich zu sein, er wurde darum aus 5 ml THF und 3 ml Ethanol umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und die verbliebenen Kristalle mit 0,5 ml THF gewaschen. Nach Trocknen der Verbindung i.Hochvak. wurden 0,19 g (48 Gew.%) eines nicht identifizierten Wolframkomplexes erhalten, der PPN, CO und PMe_3 , jedoch kein Iod und kein Mangan enthielt. Der Schmp. betrug 168-171⁰C, die Analysenwerte waren: C 48.39 , H 3.60 , N 1.14 und W 22.76, und die spektroskopischen Daten sind : ¹H-NMR: (CHCl_3) δ = 1,63 ppm, D J=7 Hz; IR: (THF) $\nu(\text{CO})$ = 2000 ss 1876 st 1813 m; (KBr) $\nu(\text{CO})$ = 1998 m 1872 sst 1865 sst 1815 st 1797 st, $\rho_r(\text{PMe}_3)$ = 947 m, ν und ρ_r in cm^{-1} . Eine analoge Reaktion von 0,49 g (0,64 mmol) 6c mit

0,47 g (0,64 mmol) $\text{PPN}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ergab eine ähnliche wenig in Benzol lösliche PPN-Wolfram-Verbindung und auch $\text{MnI}_2(\text{CO})_4^-$.

Umsetzung von 1a mit $\text{Mepy}[\text{W}(\text{CO})_5]$

0,54 g (0,86 mmol) 1a und 0,74 g (0,86 mmol) $\text{Mepy}[\text{W}(\text{CO})_5]$ wurden in 20 ml Benzol und 10 ml THF bei 20°C 24 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde danach 10 Min. auf 40°C erwärmt, um 1a vollständig umzusetzen. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der verbliebene Rückstand mit dreimal 60 ml Hexan gewaschen und dann in 4ml THF gelöst. Durch tropfenweise Zugabe von 20 ml Hexan konnten 0,65 g (92%) 22b ausgefällt werden (vgl.S.122). Das zum Waschen verwendete Hexan wurde i.Vak. zur Trockne eingengt und bei 30°C i.Hochvak. 0,14 g (11 Gew.%) eines Gemisches von $\text{W}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ erhalten.

Umsetzung von 1a mit $\text{Mepy}[\text{Cr}(\text{CO})_5]$

0,42 g (0,67 mmol) 1a und 0,28 g (0,67 mmol) $\text{Mepy}[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ wurden in 20 ml Benzol und 10 ml THF bei 20°C 15 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde danach i.Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 20 ml Hexan gewaschen und in einem Gemisch von 10 ml Benzol und 10 ml THF gelöst. Durch kontinuierliches, langsames Einengen der Lösung und tropfenweise Zugabe von 0,5 ml Hexan wurden 0,43 g (78%) kristallines 22b erhalten. Die Hexan-Waschphase wurde i.Vak. zur Trockne eingengt und aus dem Rückstand i.Hochvak. etwa 50 mg eines Gemisches von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{M}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ sublimiert, wobei IR- und NMR-spektroskopisch nicht sicher zwischen $\text{M}=\text{Cr}$ und $\text{M}=\text{W}$ unterschieden werden konnte.

Umsetzung von 6c mit $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$

0,40 g (0,53 mmol) 6c und 0,10 g (0,53 mmol) $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ wurden in 20 ml THF bei 20°C 24 h gerührt. Danach wurden in der Reaktionslösung die Bestandteile $\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_3$, $\text{W}(\text{CO})_4(\text{AsMe}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 6c identifiziert (IR- und NMR-spektroskopisch). Der Reaktionsniederschlag enthielt keine Metallcarbonyle und wurde darum verworfen.

Carbonyl-(cyclopentadienyl)-iodo-(trimethylstiban)-eisen (36)

5,30 g (6,20 mmol) 6f und 2,17 g (10,00 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}]$ wurden in 80 ml Toluol und 20 ml Hexan bei -35°C zusammengegeben und unter gutem Rühren langsam auf 0°C erwärmt (etwa 2 h). Danach wurde weitere 8 - 9 h bei 0°C gerührt und zuletzt 1 h bei 20°C . Die Reaktionslösung wurde dann i. Vak. auf 10 ml eingeeengt, mit dem Reaktionsniederschlag auf eine 50cm x 3cm-Kieselgel-Säule aufgetragen und mit Gemischen von Hexan und Benzol (anfangs 2:1, danach 1:1) chromatographiert. Als 1.Fraktion wurden 1,57 g (30%) gelbes 6f zurückerhalten. Die 2.Fraktion bestand aus einem Gemisch von 1,56 g (21 Gew.%) brauner Wolfram- und Eisenkomplexe, das nicht näher identifiziert werden konnte. Eine 3.Fraktion enthielt 0,54 g (44%) rotes $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}]_2$. Als 4.Fraktion wurden 0,47 g (11%) grünes 36 aufgefangen, das sich ab 139°C ohne Schmp. zersetzt.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{FeIOSb}$
(442.7)

Ber. C 24.42 H 3.19 Fe 12.61
Gef. C 24.88 H 3.15 Fe 12.67
Molmasse 418 (dampfdruckosmom.)

Spektroskopische Daten der Verbindung 36 sind: IR: (C_6H_{12}) $\nu(\text{CO}) = 1956$; (CHCl_3) $\nu(\text{CO}) = 1944$; (KBr) $\nu(\text{CO}) = 1915$ sst b, $\nu(\text{SbMe}_3) = 825$ m; ν und ν in cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: (C_6H_6) $\delta(\text{SbMe}_3) = 0,82$ ppm, $\delta(\text{Cp}) = 4,08$ ppm; (CHCl_3) $\delta(\text{SbMe}_3) = 1,25$ ppm, $\delta(\text{Cp}) = 4,56$ ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren

Für $^{31}\text{P-NMR}$ -Aufnahmen von Lösungen der in Tabelle 32 (S.82) aufgeführten Komplexe wurden folgende Lösungsmittel verwendet: C_6H_6 für 1a, 2a, 5a, 7a, 8a, 7b, 8b, 6d, 7d, 8d, 23a, 23b, 23c, 24a, 24b und 24c; CHCl_3 für 2a, 6b, 19b, 19c und 19d; CH_2Cl_2 für 19a; THF für 6a, 15a, 16a, 17a, 17d, 18a, 18b, 18c, 18d, 20a, 32a und 33a; THF mit wenig Ethanol für 22a und 22b; Ethanol mit wenig Aceton für 21a. Diese Angaben werden gemacht, da die Lage von Isomerengleichgewichten der Komplexe in Lösung vom Lösungsmittel abhängen kann. Chemische Verschiebungen in $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren sind normalerweise nicht von der Art des Lösungsmittels abhängig.

IR-Daten von Dicarboxylkomplexen entstanden aus 6a - 6f

Die in Zersetzungsrückständen identifizierte Dicarboxylkomplexe, s.S. 123, die aus 6a - 6f entstanden waren, ergaben die folgenden IR-Daten bei Messungen an Cyclohexanlösungen: $\nu(\text{CO})$: aus 6a: 1933 1837, aus 6b: 1933 1835, aus 6c: 1931 1837, aus 6d: 1930 1834, aus 6e: 1929 1836 und aus 6f: 1928 1837 (in cm^{-1}).

Bildung von Benzol aus Acetylen

Etwa 1 g (1 mmol) $[\text{WI}_2(\text{CO})_4]_2$ wurde bei 20°C in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff stark gerührt und dabei Acetylen eingeleitet. Nachdem das Lösungsmittel auf diese Weise bis auf 2 ml verblasen worden war, wurde die Lösung vom Rückstand filtriert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Es wurde ein intensitätsstarkes Signal für Benzol identifiziert; durch Zugabe von etwa 1 Tropfen CHCl_3 und wiederholte Messung wurden die Signale von Benzol und Chloroform nebeneinander beobachtet und so die Verwechslung der nahe zusammenliegenden chemischen Verschiebungen der beiden Substanzen ausgeschlossen. Außer einem Signal für Aceton, das im Acetylen gas enthalten war, wurden weitere chemische Verschiebungen geringerer Intensitäten bei den δ -Werten (in ppm): 1.13, 1.38, 1.72, 2.26, 2.64 und 2.96 beobachtet.

Phenylacetylenoligomere

Die bei der Darstellung der Komplexe 32 und 33 erhaltenen Phenylacetylenoligomeren im Vorlauf der chromatographischen Trennungen (s.S.131 und S.71) zeigten bei einer dampfdruckosmometrischen Molekulargewichtsbestimmung eine mittlere Molmasse von 3095, was etwa 30 Formeleinheiten von C_8H_6 entspricht. Die Methode ist jedoch nur bis zu Molmassen von 1000 verlässlich. Die gelben Oligomeren, die als Pulver anfielen, zeigten bei der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messung in Deuteriochloroform ein Multipllett bei δ 7,10 ppm. Die IR-Spektren von KBr-Preßlingen der Oligomere ergaben Absorptionsbanden bei den folgenden Wellenzahlen (ν in cm^{-1}): 3055m 3027m 2925s 2852ss 1927ss 1870ss 1800ss 1740ss 1599m 1493st 1445st 1182ss 1158ss 1077s 1030s 755sst 698sst. Die C-H-Analysen ergaben für die angenommene Zusammensetzung C_8H_6 : Ber. C 95.02 H 4.98 Gef. 91.78 H 5.85 . Die Substanzen verkohlten, ohne zu schmelzen.

D. ZUSAMMENFASSUNG

In Kapitel 1 werden die Darstellung und die Eigenschaften von siebenfach koordinierten Carbonylhalogenometallkomplexen des Typs $MHal_2(CO)_4L$ (IV) beschrieben, die durch oxidative Addition von Halogen an Komplexe des Typs $M(CO)_5L$ unter CO-Substitution erfolgte. Stabile und charakterisierbare Iodowolframkomplexe erhielt man bei Verwendung der Lewis-basischen Liganden L : PMe_3 , $AsMe_3$, $SbMe_3$ und $CntBu$ (1a-1d). Zwei Bromowolframkomplexe (IV), die labiler als die Iodokomplexe sind, konnten mit PMe_3 und $AsMe_3$ als Liganden L dargestellt werden (2a-2b). Die Chlorokomplexe des Typs IV wandelten sich oberhalb von $-25^\circ C$ in die Chloroverbrückten Verbindungen des Typs IIa (4a-4b) um, die ebenfalls PMe_3 und $AsMe_3$ als Liganden tragen. Mit dem Einsatz von Iodbromid oder eines Gemisches von Iod und Brom wurden Iodobromokomplexe zugänglich (5a-5b), deren Halogenliganden einem Entropie-kontrollierten intermolekularen Halogenaustausch unterliegen. Analoge Chrom- oder Molybdänkomplexe des Typs IV konnten nicht erhalten werden.

Kapitel 2 behandelt die Darstellung und die Eigenschaften von siebenundvierzig Wolfram- und drei Molybdänkomplexen des Typs $MHal_2(CO)_3LL'$ oder $MHal_2(CO)_3L_2$ (IVa), die durch CO-Substitutionen mit Lewis-Basen an den Komplex des Typs IV oder II erhalten wurden. Zu diesen Reaktionen dienen die folgenden Basen : PMe_3 , $AsMe_3$, $SbMe_3$, $AsMe_2I$, $AsMe_2H$, As_2Me_4 , $MCp(CO)_3AsMe_2$ mit $M = Mo, W$, $P(OMe)_3$, PPh_3 , Pyridin, 2,2'-Bipyridin und NMe_3 . Durch die Variation der Liganden $Hal = I, Br, Cl$ und $L, L' = PMe_3, AsMe_3, SbMe_3$ wurden vergleichbare Komplexreihen (6-8) geschaffen. Die besonders labile Verbindung $MoCl_2(CO)_3(AsMe_3)_2$ (11) wandelte sich unter Bildung des Chloro-verbrückten Zweikernkomplexes $[MoCl_2(CO)_2(AsMe_3)_2]_2$ (12) um, der in das Derivat $NMe_3H^+[MoCl_3(CO)_2(AsMe_3)_2]^-$ (13) überführt werden konnte. Die Komplexe 14-16 enthalten $AsMe_2I$, $AsMe_2H$ und As_2Me_4 als funktionelle Liganden. Die Substitutionen mit den metallorganischen Arseniden $MCp(CO)_3AsMe_2$ ($M = Mo, W$) führte zu Zweikernkomplexen, deren Wolfram-Zentralatome durch sieben einzähnig gebundene Liganden umgeben sind (17). Die $P(OMe)_3$ - und die PPh_3 -Komplexe 18 bzw. 19 lassen in ihren IR- und NMR-Spektren das Vorliegen von Isomerengemischen erkennen. Auch Pyridin ließ sich in Komplexen des Typs IVa binden (20). Die Verwendung von 2,2'-Bipyridin führte zur einzähnigen Bindung des zweizähnigen Chelatliganden in den Komplexen 21. Mit Trimethylamin und Komplexen des Typs IV konnten keine stabilen Komplexe IVa dargestellt werden. Bei den Ver-

suchen dazu wurde die ionische Verbindung $\text{NMe}_3\text{H}^+[\text{WI}_3(\text{CO})_3\text{PMe}_3]^-$ des Typs IIa (22) erhalten.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Frage, ob die weitere CO-Substitution an Komplexen IVa durch Lewis-Basen möglich ist. Nur mit PMe_3 und nicht mit AsMe_3 oder SbMe_3 gelang die Darstellung von Komplexen des Typs $\text{MHal}_2(\text{CO})_2\text{L}_3$ (IVb). Durch Variation der Liganden $\text{Hal} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ und von $\text{M} = \text{Mo}$ oder W konnten sechs Verbindungen dieses Typs mit $\text{L} = \text{PMe}_3$ (23-24) erhalten werden. Die Verwendung von tert.-Butylisocyanid zur CO-Substitution zeigte, daß alle CO-Gruppen durch Isocyanid ersetzbar sind. Als Zwischenverbindungen wurden die Verbindungen $\text{WI}_2(\text{CO})(\text{CNtBu})_3$ (30) und $\text{WI}_2(\text{CO})_2(\text{CNtBu})_2\text{PMe}_3$ (29) isoliert. Bei Versuchen zur Darstellung von $\text{WI}_2(\text{CNtBu})_5$ (28) entstand der bekannte ionische Komplex $[\text{WI}(\text{CNtBu})_6]^+ \text{I}^-$ (31). Mit Olefinen und Nitrilen wurden ausgehend von den Komplexen 1 keine Derivate erhalten. Mit Phenylacetylen ließen sich die stabilen cis- und trans-Isomere der Komplexe $\text{WI}_2(\text{CO})_2(\text{PhC}_2\text{H})\text{L}$ (32-33) darstellen und trennen. Acetylen führte zu den weniger stabilen Komplexen des gleichen Typs (34).

In Kapitel 4 sind Versuche zur nucleophilen Substitution von Halogenliganden an Komplexen der Typen IV und IVa beschrieben. Sie ergaben in der Regel die Halogenierung des eingesetzten Carbonylmetallats und den Ersatz der Halogenliganden durch CO-Gruppen. Bei diesen Versuchen fielen die Verbindungen $\text{PPN}^+[\text{CoI}_2(\text{CO})_3]^-$ (35) und $\text{FeCpI}(\text{CO})\text{SbMe}_3$ (36) an.

In Kapitel 5 werden die ^{31}P -NMR-Daten von 36 Komplexen dieser Arbeit diskutiert. Die ^{31}P -NMR-Spektren geben Hinweise für das Vorliegen von Isomerengemischen. Dynamische ^1H -NMR-Spektren von den Verbindungen 2a, 7a und 24b beweisen indirekt mit der Veränderung der Signalformen in Abhängigkeit von der Temperatur, daß die Komplexe der Typen IV, IVa und IVb fluktuierende Ligandensphären besitzen. Die Kristallstruktur von 1a zeigt das Molekül als nahezu idealen überkappten Oktaeder. Die vier CO-Gruppen stehen *trans* zueinander und sind in der überkappten Fläche und der Kappenposition zu finden. Die Iodoliganden sind ebenfalls in *cis*-Stellung zueinander.

E. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H.L.Nigam, R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard, J.Chem.Soc. 1960, 1806.
- 2) M.H.B.Stiddard, J.Chem.Soc. 1962, 4712.
- 3) J.Lewis, R.S.Nyholm, C.S.Pande, M.H.B.Stiddard, J.Chem.Soc. 1963, 3600.
- 4) J.Lewis, R.S.Nyholm, C.S.Pande, S.S.Sandhu und M.H.B.Stiddard, J.Chem.Soc.1964, 3009.
- 5) C.D.Cook, R.S.Nyholm und M.L.Tobe, J.Chem.Soc. 1965, 4194.
- 6) M.C.Ganorkar und M.H.B.Stiddard, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1965, 22.
- 7) M.W.Anker, R.Colton und I.B.Tomkins, Rev.Pure Appl.Chem. 18, 23 (1968).
- 8) J.R.Moss und B.L.Shaw, J.Chem.Soc. A 1970, 595.
- 9) A.D.Westland und N.Muriithi, Inorg.Chem. 12, 2356 (1973).
- 10) J.A.Connor, G.K.McEwen und C.J.Rix, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1974, 589.
- 11) W.R.Cullen und L.M.Mihichuk, Can.J.Chem. 54, 2548 (1976).
- 12) M.G.B.Drew, Prog.Inorg.Chem. 23, 67 (1977).
- 13) D.L.Kepert, Prog.Inorg.Chem. 25, 41 (1979).
- 14) M.G.B.Drew, I.B.Tomkins und R.Colton, Aust.J.Chem. 23, 2517 (1970).
- 15) M.G.B.Drew, A.W.Johans, A.P.Wolters und I.B.Tomkins, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1971, 819.
- 16) M.G.B.Drew und A.P.Wolters, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1972, 457.
- 17) M.G.B.Drew, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1972, 1329.
- 18) M.G.B.Drew, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1972, 626.
- 19) A.Mayby und G.E.Pringle, J.Inorg.Nucl.Chem. 34, 517 (1972).
- 20) M.G.B.Drew und J.D.Wilkins, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1973, 2664.
- 21) A.Mercer und J.Trotter, Can.J.Chem. 52, 3331 (1974).
- 22) K.Henrick und S.R.Wild, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1974, 2500.
- 23) M.G.B.Drew und J.D.Wilkins, J.Organomet.Chem. 69, 271 (1974).
- 24) M.G.B.Drew und J.D.Wilkins, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1974, 1654.
- 25) M.G.B.Drew, J.Organomet.Chem. 102, 467 (1975).
- 26) M.G.B.Drew und J.D.Wilkins, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1977, 557.
- 27) M.G.B.Drew, A.P.Wolters und I.B.Tomkins, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1977, 974.
- 28) M.G.B.Drew und A.P.Wolters, Acta Crystallogr., Sect. B 33, 1027 (1977).
- 29) M.G.B.Drew und A.P.Wolters, Acta Crystallogr., Sect. B 33, 205 (1977).
- 30) M.G.B.Drew und J.D.Wilkins, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1977, 194.
- 31) E.B.Dreyer, C.T.Lam und S.J.Lippard, Inorg.Chem. 18, 1904 (1979).
- 32) M.I.Bruce, J.Organomet.Chem. 167, 361 (1979).
- 33) D.L.Kepert, Prog.Inorg.Chem. 23, 1 (1977).

- 34) M.W.Anker, R.Colton und I.B.Tomkins, Aust.J.Chem. 21, 1159 (1968).
- 35) R.Colton und C.J.Rix, Aust.J.Chem. 23, 441 (1970).
- 36) R.Colton, Coord.Chem.Rev. 6, 269 (1971).
- 37) R.B.King, Inorg.Chem. 3, 1039 (1964).
- 38) M.C.Ganorkar und M.H.R.Stiddard, J.Chem.Soc. 1965, 3494.
- 39) R.Colton und I.B.Tomkins, Aust.J.Chem. 19, 1143 (1966).
- 40) J.P.Collman und W.R.Roper, Adv.Organomet.Chem. 7, 53 (1968).
- 41) M.Pankowski und M.Bigorgne, J.Organomet.Chem. 125, 231 (1977).
- 42) W.Hieber und G.Baader, Chem.Ber. 61, 1717 (1928).
- 43) F.A.Cotton, Acc.Chem.Res. 1, 257 (1968).
- 44) E.L.Muetterties, Acc.Chem.Res. 3, 266 (1970).
- 45) K.Seppelt, Chem.Unserer Zeit 9, 10 (1975).
- 46) M.W.Anker, R.Colton und I.B.Tomkins, Aust.J.Chem. 20, 9 (1967).
- 47) J.A.Bowden und R.Colton, Aust.J.Chem. 21, 2657 (1968).
- 48) R.Colton und C.J.Rix, Aust.J.Chem. 22, 305 (1969).
- 49) M.F.Lappert und P.L.Pye, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1977, 1283.
- 50) W.S.Tsang, D.W.Meek und A.Wojcicki, Inorg.Chem. 7, 1263 (1968).
- 51) J.A.Rowden und R.Colton, Aust.J.Chem. 22, 905 (1969).
- 52) C.S.Kraihanzel, J.Organomet.Chem. 73, 137 (1974).
- 53) P.Umland und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 110, 2809 (1977).
- 54) F.Bonati und G.Minghetti, Inorg.Chem. 9, 2642 (1970).
- 55) W.A.Delphin, R.A.D.Wentworth und M.S.Matson, Inorg.Chem. 13, 2552 (1974).
- 56) A.M.Bond, R.Colton und J.J.Jackowski, Inorg.Chem. 17, 105 (1978).
- 57) T.W.Beall und L.W.Houk, Inorg.Chem. 13, 2549 (1974).
- 58) J.C.Mol und J.A.Moulijn, Adv.in Catalysis 24, 131 (1975).
- 59) J.L.Bilhou, A.K.Smith und J.M.Basset, J.Organomet.Chem. 148, 53 (1978).
- 60) J.A.Bowden und R.Colton, Aust.J.Chem. 25, 17 (1972).
- 61) A.W.Anker, R.Colton und C.J.Rix, Aust.J.Chem. 24, 1157 (1971).
- 62) W.Ehr1 und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 104, 3261 (1971).
- 63) S.O.Grim, D.A.Wheatland und W.McFarlane, J.Am.Chem.Soc. 89, 5573 (1967).
- 64) W.Ehr1, Dissertation, Freiburg i. Br. 1973.
- 65) T.A.Magee, C.N.Matthews, T.S.Wang und J.H.Wotiz, J.Am.Chem.Soc. 83, 3200 (1961).
- 66) W.Ehr1 und H.Vahrenkamp, Angew.Chem. 83, 501 (1971); Int.Ed.Engl. 10, 513 (1971).
- 67) W.Ehr1 und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 103, 3563 (1970).

- 68) A.G.Sharpe, in *Nonaqueous Solvent Systems* (T.C.Waddington), S.285, Academic Press, London, New York 1965.
- 69) F.Basolo und R.G.Pearson, *Mechanismen in der anorganischen Chemie*, S.103, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 70) J.Lorberth und H.Vahrenkamp, *J.Organomet.Chem.* 11, 111 (1968).
- 71) E.Maslowsky, Jr., *J.Organomet.Chem.* 70, 153 (1974), sowie darin zitierte Arbeiten.
- 72) H.Siebert, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 273, 161 (1953).
- 73) F.Calderazzo, in *Halogen Chemistry* (V.Gutmann), Vol.3, S.383, Academic Press, London, New York 1967.
- 74) A.M.Bond, J.A.Rowden und R.Colton, *Inorg.Chem.* 13, 602, Anmerkung (5), (1974).
- 75) A.Trenkle und H.Vahrenkamp, *Chem.Ber.*, im Druck.
- 76) W.Malisch und M.Kuhn, *Angew.Chem.* 86, 51 (1974); *Int.Ed.Engl.* 13, 84 (1974).
- 77) R.Müller und H.Vahrenkamp, *Chem.Ber.* 110, 3910 (1977).
- 78) E.W.Abel, A.Singh und G.Wilkinson, *J.Chem.Soc.* 1960, 1321.
- 79) E.W.Abel und F.G.A.Stone, *Quart.Rev.*, *Chem.Soc.* 24, 498 (1970).
- 80) C.A.Tolman, *J.Am.Chem.Soc.* 92, 2956 (1970).
- 81) C.J.Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, S.408 (1970).
- 82) R.Colton und C.J.Rix, *Aust.J.Chem.* 22, 2535 (1969).
- 83) R.Colton und C.J.Rix, *Aust.J.Chem.* 21, 1155 (1968).
- 84) J.Goubeau und R.Baumgärtner, *Z.Elektrochem.*, *Ber.Bunsenges.Physik.Chem.* 64, 598 (1960).
- 85) R.Mathieu, M.Lenzi und R.Poilblanc, *Inorg.Chem.* 9, 2030 (1970).
- 86) C.T.Lam, M.Novotny, D.L.Lewis und S.J.Lippard, *Inorg.Chem.* 17, 2127 (1978).
- 87) I.D.Kuntz, Jr., P.von R.Schleyer und A.Allerhand, *J.Chem.Phys.* 35, 1533 (1961).
- 88) R.B.King und M.S.Saran, *Inorg.Chem.* 13, 74 (1974).
- 89) R.F.Heck, *Organotransition Metal Chemistry*, S.167, Academic Press, London, New York 1974.
- 90) L.Ricard, R.Weiss, W.E.Newton, G.J.-J.Chen und J.W.McDonald, *J.Am.Chem.Soc.* 100, 1318 (1978).
- 91) J.W.McDonald, J.L.Corbin und W.E.Newton, *J.Am.Chem.Soc.* 97, 1970 (1975).
- 92) H.G.Alt, *J.Organomet.Chem.* 127, 349 (1977).
- 93) M.Herberhold, H.Alt und C.G.Kreiter, *J.Organomet.Chem.* 42, 413 (1972).

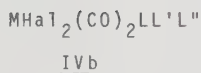
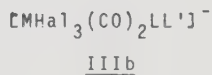
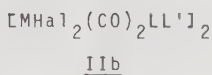
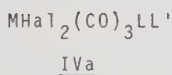
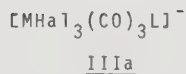
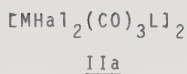
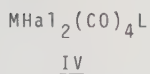
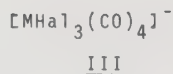
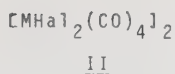
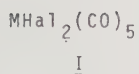
- 94) W.I.Bailey, Jr., M.H.Chisholm, F.A.Cotton und L.A.Rankel, J.Am.Chem.Soc. 100, 5764 (1978).
- 95) D.S.Ginley, C.R.Bock, M.S.Wrigthon, B.Fischer, D.L.Tipton und R.Bau, J.Organomet.Chem. 157, 41 (1978).
- 96) J.L.Thomas, Inorg.Chem. 17, 1507 (1978).
- 97) R.B.King; Organometallic Synthesis (J.J.Eisch), 1.Aufl., Bd.1, S.98, Academic Press, London, New York 1965.
- 98) D.Nicholls, in Comprehensive Inorganic Chemistry, Bd.3, 1061 (1973), sowie darin zitierte Arbeiten.
- 99) E.W.Abel und G.V.Hutson, J.Inorg.Nucl.Chem. 30, 2339 (1975).
- 100) W.Hieber und H.Duchatsch, Chem.Ber. 98, 2530 (1965).
- 101) G.Booth und J.Chatt, J.Chem.Soc. 1962, 2099.
- 102) J.K.Ruff und W.J.Schlientz, Inorg.Synth. 15, 84 (1974).
- 103) D.N.Duffy und B.K.Nicholson, J.Organomet.Chem. 164, 227 (1979).
- 104) R.J.Angelici, Inorg.Chem. 3, 1099 (1964).
- 105) H.Vahrenkamp, Freiburg 1980.
- 106) J.R.Van Walzer, C.F.Callis, J.N.Shoolery und R.C.Jones, J.Am.Chem.Soc. 78, 5715 (1956).
- 107) L.S.Meriwether und J.R.Leto, J.Am.Chem.Soc. 83, 3192 (1961).
- 108) G.Mavel, Ann.Rep.NMR-Spectrosc. 5B, 1 (1973).
- 109) J.F.Nixon und A.Pidock, Ann.Rev.NMR-Spectrosc. 2, 345 (1969).
- 110) R.C.Taylor, R.L.Keiter und L.W.Cary, Inorg.Chem. 13, 1928 (1974).
- 111) S.O.Grim, H.J.Plantas, C.L.Huheey und J.E.Huheey, Phosphorus 1, 61 (1971).
- 112) J.A.Pople und D.P.Santry, Mol.Phys. 8, 1 (1964).
- 113) S.O.Grim, P.R.McAllister und R.M.Singer, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1969, 38.
- 114) R.Hoffmann, B.F.Reier, E.L.Muettert et al. und A.R.Rossi, Inorg.Chem. 16, 511 (1977).
- 115) A.Steigel, in Dynamic NMR-Spectroscopy (P.Dichl, E.Fluck, R.Kosfeld), Bd.15, S.1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- 116) J.Bassett, R.C.Denney, G.H.Jeffery und J.Mendham, Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4.Aufl., S.342, Longman, London, New York 1978.
- 117) R.Belcher und C.L.Wilson, Inorganic Microanalysis, 2.Aufl., S.127, Longmans, London, New York 1960.
- 118) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, 3.Aufl., E.Merck AG, Darmstadt.

- 119) Z.Marczenko, Spectrophotometric Determination of Elements, Engl.Ed., S.567, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1976.
- 120) T.W.Gilbert, Jr., und E.B.Sandell, J.Am.Chem.Soc. 82, 1090 (1960).
- 121) R.R.Renshaw und G.E.Holm, J.Am.Chem.Soc. 42, 1468 (1920).
- 122) D.C.Mente, J.L.Mills und R.E.Mitchell, Inorg.Chem. 14, 123 (1975).
- 123) R.D.Feltham und W.Silverthorn, Inorg.Synth. 10, 160 (1967).
- 124) H.E.Ulmer, L.C.P.Groeneweghe und L.Maier, J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 82 (1961).
- 125) W.Wolfsberger und H.Schmidbaur, Syn.React.Inorg.Metalorg.Chem. 4, 149 (1974).
- 126) D.S.Tarbell und C.Weaver, J.Am.Chem.Soc. 63, 2939 (1941).
- 127) F.A.Lee, C.Thing und W.M.Dehn, J.Am.Chem.Soc. 45, 2996 (1923).
- 128) I.T.Millar, H.Heaney, D.M.Heinekey und W.C.Fernelius, Inorg.Synth. 6, 116 (1960).
- 129) G.Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd.1, S.533, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.
- 130) S.V.Puntambeker und E.A.Zoellner, Org.Synth. 1, 528 (1961).
- 131) G.P.Van Der Kelen, Bull.Soc.Chim.Belg. 65, 343 (1956); C.A. 51, 13747d (1957).
- 132) W.P.Weber, G.W.Gokel und I.K.Ugi, Angew.Chem. 84, 587 (1972); Int.Ed.Engl. 11, 530 (1972).
- 133) A.Valeur und P.Gailliot, Bull.Soc.Chim. 41, 1318 (1927).
- 134) G.Wittig und K.Torsell, Acta Chim.Scand. 7, 1293 (1953).
- 135) T.M.Lowry und J.H.Simons, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 63, 1595 (1930).
- 136) Beilstein, 2.Ergänzungswerk, Bd.20, S.131, System-Nr.3051.
- 137) M.Y.Darensbourg, H.L.Conder, D.J.Darensbourg und C.Hasday, J.Am.Chem.Soc. 95, 5919 (1973).
- 138) B.D.Dombek und R.J.Angelici, Inorg.Chem. 15, 2403 (1976).
- 139) W.Strohmeier, J.F.Guttenberger, H.Blumenthal und G.Albert, Chem.Ber. 99, 3419 (1966).
- 140) W.Strohmeier, K.Gerlach und D.v.Hobe, Chem.Ber. 94, 164 (1961).
- 141) W.Strohmeier, K.Gerlach und G.Matthias, Z.Naturforsch. 15b, 621 (1960).
- 142) R.J.Angelici und Sr.M.D.Malone, Inorg.Chem. 6, 1731 (1967).
- 143) M.Y.Darensbourg und T.L.Brown, Inorg.Chem. 7, 959 (1968).
- 144) G.Schmid, R.Boese und E.Welz, Chem.Ber. 108, 260 (1975).
- 145) G.Wilkinson, J.Am.Chem.Soc. 76, 209 (1954); loc.cit.97), S.109.
- 146) J.E.Ellis und E.A.Flom, J.Organomet.Chem. 99, 263 (1975).

- 147) E.O.Fischer und K. Mfele, Chem.Ber. 93, 1156 (1960).
- 148) W.Strohmeier, Angew.Chem. 76, 873 (1964); Int.Ed.Engl. 3,730 (1964).
- 149) H.Rehrens und R.Weber, Z.Anorg.Allg.Chem. 291, 122 (1957).
- 150) R.G.Hayter, Inorg.Chem. 3, 711 (1964).

*F. VERZEICHNIS DER UNTERSUCHTEN
VERBINDUNGEN*

Komplextypen



Lebenslauf

Peter Heiner Umland

23. November 1950 in Hannover geboren als Sohn des Dipl.-Chem. Fritz Umland und seiner Ehefrau Else, geb. Garbers

1957 - 1961 Besuch der Volksschule Friesenschule in Hannover

1961 - 1965 Besuch des Leibniz-Gymnasiums in Hannover

1965 - 1970 Besuch des Konrad-Schlaun-Gymnasiums in Münster/Westf.

Juni 1970 Reifeprüfung

Oktober 1970 bis Februar 1973 Chemiestudium an der Wilhelm-Universität in Münster bis zur Diplom-Vorprüfung

April 1973 bis Juli 1976 Chemiestudium an der Albert-Ludwig-Universität in Freiburg i.Br. bis zur Diplom-Hauptprüfung

September 1975 bis Juni 1976 Diplomarbeit in anorganischer Chemie bei Prof. Dr. H. Vahrenkamp und Anstellung als wiss. Hilfskraft

Juni 1979 Eheschließung mit Beate Trenkle und Mitübernahme des Pflegerechtes für Anja Stadler

Mai 1980 Geburt der Tochter Hannah

Seit August 1976 Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Vahrenkamp. Von Juli 1976 bis Dezember 1980 war ich als wiss. Hilfskraft und wiss. Angestellter beschäftigt.

